

Investigação de interfaces em heteroestruturas semicondutoras

por

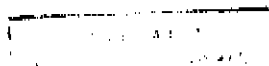
Maria Valéria Marquezini

Este exemplar corresponde
a redação final da
Tese de Doutorado
defendida por Maria
Valéria Marquezini, e
aprovada pela Comissão
Julgadora
Márcia Regina Brasil

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas
Área: Física do estado sólido

Orientadora: Profa. Dra. Maria J. S. P. Brasil
UNICAMP

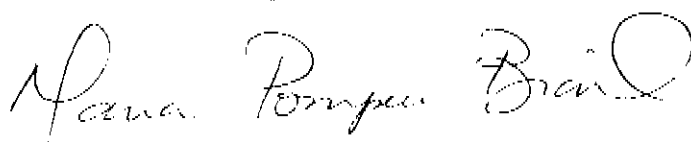
Campinas, UNICAMP, 1995



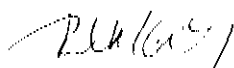
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
MARIA VALÉRIA MARQUEZINI.

DATA: 05 / 09 / 95

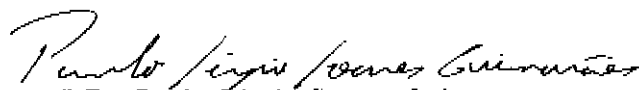
BANCA EXAMINADORA:



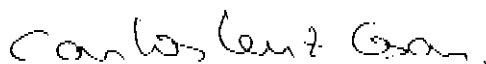
- Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil (Orientadora)



- Profa. Dra. Belita Koiller



- Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães



- Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar



- Prof. Dr. Alex Antonelli

Este trabalho contou com o apoio financeiro do
CNPq e FAEP-UNICAMP

a meus pais, Nelson e Rosa,
com carinho.

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Em particular, gostaria de agradecer às seguintes pessoas:

- a todos do grupo de propriedades ópticas (GPO) pela amizade e solidariedade ao longo dos dois últimos anos.

- em especial, à profa. Maria José Brasil, pela imensa dedicação e dinamismo com que me orientou nesta tese;

- ao prof. J. Brum pelas importantes idéias e discussões e também pela colaboração através da realização dos cálculos teóricos;

- ao prof. F. Iikawa, ao Brás e ao Álvaro por toda a ajuda no laboratório;

- ao prof. Elirmes pelo impenho junto ao CNPq-projeto RHAIE para que minha bolsa fosse implementada a tempo;

- à Lene por todos os serviços prestados e também pelo aconchego que nos proporciona no dia a dia.

- ao prof. Sylvain Charbonneau e ao Philip Poole do *Institute for Microstructural Sciences* - NRC, pela colaboração nos experimentos de *up-conversion* e pela atenção que me dedicaram durante meu estágio no Canadá.

- aos professores Paulo Sérgio, Luís Cury e Elmo da UFMG pela colaboração em experimentos de magnetoluminescência, possibilitando-nos a realização de medidas a altas temperaturas bem como a mais altos campos.

- ao Rubens pelas inúmeras discussões, por toda AJUDA e PACIÊNCIA!!!
- à Mônica pelas amostras e também pelas dúvidas esclarecidas.
- ao Renato e ao Ailton da criogenia pelos “galhos quebrados” na disputa pelo Hélio.
- ao CNPq e à FAEP-UNICAMP pelo suporte financeiro.
- ao Flávio por ter compartilhado comigo muitas dúvidas e decisões.
- às amigas Martha e Denise com quem eu sempre posso contar.
- à Adriana por ter suportado minhas reclamações e minhas bagunças em casa.
- Finalmente, à Ana Cristina pelas muitas conquistas!

A todos vocês muito obrigada!

Valéria

Resumo

Este trabalho foi centrado no estudo das propriedades ópticas de heteroestruturas quânticas com características especiais relativas às rugosidades das interfaces. Estas estruturas apresentam “ilhas”, obtidas a partir de poços quânticos (QWs) de InAs/InP e “fios quânticos” (QWWs), obtidos a partir de poços de InGaAsP/InP. As técnicas experimentais utilizadas foram fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), magneto-óptica (MO) e fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT).

Estudamos amostras de InAs/InP combinando informação de PL, PLE, PLRT e MO. Investigamos a dinâmica de excitons nas ilhas de InAs com uma análise via equações de taxa. Mostramos evidências de i) localização de excitons a baixas temperaturas devido a flutuações locais de potencial geradas por rugosidades das interfaces; ii) ativação térmica de excitons livres e iii) transferência parcial dos excitons livres para ilhas de maior espessura.

Estudamos amostras de InGaAsP, cuja estrutura apresenta um poço quântico com espessura modulada, empregando as técnicas de PL e MO. O espectro de PL apresenta duas linhas de emissão, sendo a de maior energia atribuída a um estado estendido, tipo QW, e a de menor energia atribuída a um estado localizado na região mais espessa, tipo QWW. O confinamento lateral na região mais espessa foi investigado analisando a anisotropia dos desvios diamagnéticos apresentados pelas diferentes bandas de PL. Estes estudos mostram fortes evidências de confinamento lateral do estado fundamental da estrutura.

Conteúdo

1. Introdução	1
Referências	6
2. Interfaces em heteroestruturas semicondutoras	8
2.1. Introdução	8
2.2. Caracterização ótica	11
2.3. Modelo para as rugosidades das interfaces	15
Referências	19
3. Amostras	21
3.1. Poço quântico de InAs/InP com ilhas	21
3.2. Poço quântico de InGaAsP/InP com espessura modulada	26
Referências	32
4. Dinâmica de excitons nas ilhas de InAs	33
4.1. Introdução	33
4.2. Localização de excitons	34
4.3. Experimentos em função da temperatura	39
4.4. Resultados experimentais	43
4.4.1. PL cw em função da temperatura	43
4.4.2. PLRT em função da temperatura	46
4.5. Modelo	49
4.5.1. Equações de taxa	51
4.5.2. Ilha d: dependência com a temperatura dos processos de relaxação	55
4.5.3. Ilha c: dependência com a temperatura dos processos de relaxação	61
4.6. Discussão e conclusões	69
Referências	71

5. Localização de excitons no poço quântico com espessura modulada.....	73
5.1. Introdução.....	73
5.2. Caracterização óptica: PL versus temperatura.....	75
5.3 PL versus campo magnético.....	79
5.3.1. Resultados experimentais.....	79
5.3.2 Comparação com a teoria.....	84
5.4 Discussão e conclusões.....	86
Referências.....	87
6. Conclusões.....	88

Capítulo 1

Introdução

Estruturas de materiais semicondutores tem sido crescidas tanto para o estudo de propriedades físicas fundamentais, como para implementar dispositivos ópticos e/ou eletrônicos. Nestas estruturas, camadas de diferentes compostos podem ser utilizadas tanto para confinamento óptico, pela formação de uma barreira de índice de refração, como para o confinamento de portadores, através de uma barreira de potencial. As interfaces entre um composto e outro podem afetar fortemente as propriedades ópticas e eletrônicas de interesse nestas heteroestruturas. Uma questão de interesse atual [1-9] é o estudo da correspondência entre a morfologia de uma interface e seus efeitos nas propriedades da estrutura.

O desenvolvimento de estruturas cada vez mais sofisticadas gerou um grande interesse no controle das interfaces, no sentido de minimizar o nível de rugosidade, obtendo-se assim interfaces de alta qualidade [3,10,11]. Além disso o controle das interfaces em heteroestruturas tem sido utilizado como uma nova ferramenta para criar estruturas especiais como, por exemplo, estruturas tipo “pontos quânticos” e tipo “fios quânticos”, formadas diretamente a partir de padrões específicos de rugosidades [7-9].

Dentre as técnicas de crescimento disponíveis, as mais sofisticadas são MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e CBE (*Chemical Beam Epitaxy*). Estas técnicas possibilitam um grande controle da qualidade das interfaces, com resolução de até uma monocamada. Em particular, a técnica de CBE permite o crescimento de compostos contendo o elemento fósforo (P). Heteroestruturas envolvendo este elemento têm sido utilizadas em diversos dispositivos eletrônicos e ópticos¹.

¹ Lasers baseados em compostos de InGaAsP/InP emitem nas duas janelas de transparência de fibras ópticas, 1.3 e 1.5 μm .

Neste trabalho investigamos as propriedades das interfaces entre dois semicondutores III-V, mais especificamente, estruturas de poços quânticos simples. As amostras que estudamos apresentam características especiais do ponto de vista da rugosidade em interfaces. As estruturas consistem de dois conjuntos diferentes. O primeiro conjunto é constituído por poços quânticos finos de InAs/InP, cuja rugosidade resulta na formação de ilhas com espessuras diferentes. O segundo conjunto é constituído por poços quânticos de InGaAsP/InP, cuja rugosidade anisotrópica das interfaces dá origem a estruturas tipo “fios” alongadas em uma direção preferencial.

A primeira parte deste trabalho consiste no estudo do efeito das rugosidades das interfaces nas transições excitônicas. Este é um problema complexo, uma vez que a morfologia das interfaces varia de uma estrutura para outra, e os defeitos podem apresentar estruturas microscópicas aleatórias. Não existem modelos teóricos para descrever completamente os efeitos de uma rugosidade arbitrária nas propriedades eletrônicas. Um modelo simplificado que possibilita estimar o efeito das rugosidades na posição e largura dos níveis excitônicos foi proposto por Bastard *et al* [12,13]. Este modelo simplifica o problema supondo que o potencial associado à flutuação apresenta o mesmo perfil espacial do defeito e também restringindo o tipo de defeito que as interfaces podem apresentar.

A segunda parte desta tese destina-se ao estudo da dinâmica de excitons nas estruturas de poços quânticos levando em conta as rugosidades. A dinâmica de portadores em poços quânticos tem sido bastante estudada recentemente [14-22]. Ao contrário dos semicondutores *bulk*, excitons desempenham um papel importante na dinâmica de relaxação em poços quânticos, mesmo à temperatura ambiente [20]. O decaimento de excitons é afetado por vários processos: espalhamento dos excitons por outros excitons, portadores livres, impurezas, fonons, e por defeitos de uma forma geral. Os

defeitos, além de contribuir para o espalhamento, podem também resultar em localização de excitons².

Poços quânticos apresentam uma razão área de interface/volume bem maior do que materiais *bulk*. Por esta razão, os defeitos da interface em poços quânticos, e, em particular, os associados com a rugosidade, tendem a contribuir de maneira dominante tanto para o efeito de localização quanto para a recombinação não-radiativa. Existem evidências [21,22] de que excitons livres apresentam um comportamento para a recombinação radiativa bem diferente dos excitons localizados. A população relativa de excitons livres e localizados é, portanto, um importante parâmetro na dinâmica. Segundo Feldmann e colaboradores [22], a taxa de recombinação radiativa para excitons livres diminui com um aumento de temperatura, enquanto para excitons ligados esta é aproximadamente constante. Nesta tese, este aspecto foi explorado porque permite, em princípio, a partir da dependência com a temperatura das taxas de decaimento, resolver a contribuição relativa dos excitons livres e localizados.

O problema da dinâmica em nossas estruturas envolve a contribuição de diversos processos para o decaimento das populações excitônicas: decaimento radiativo, não-radiativo e transferência entre diferentes regiões do mesmo poço quântico. O peso relativo de cada uma destas contribuições depende das particularidades de cada amostra. Uma análise combinando a dependência com a temperatura do tempo de decaimento da fotoluminescência e da intensidade de fotoluminescência integrada permitiu-nos separar os tempos de recombinação radiativa e de decaimento não-radiativo para diferentes ilhas do poço quântico de InAs. Além disso, esta análise permitiu-nos obter uma estimativa para a energia de ligação média dos excitons aos defeitos da interface, bem como forneceu-nos informações sobre a contribuição do processo de transferência de excitons entre as diferentes ilhas³. Embora a

² O potencial devido às flutuações das interfaces tem uma componente atrativa. A temperaturas suficientemente baixas, estados ligados exciton-defeito são formados.

³ A abordagem utilizada, análise do comportamento com a temperatura dos tempos de relaxação nas ilhas, possibilitou-nos obter o valor da energia de ativação necessária para delocalizar os excitons. Em princípio, este valor para a energia de ativação deve corresponder aproximadamente ao *Stokes shift* entre a linha de emissão e a linha de absorção (obtida geralmente por fotoluminescência de excitação). Esta correspondência será um dos pontos discutidos neste trabalho.

combinação de resultados experimentais da intensidade com o tempo de decaimento da fotoluminescência seja um método convencional para a determinação dos tempos de recombinação radiativa e não-radiativa em poços quânticos [20], gostaríamos de ressaltar que esta é a primeira vez que este método foi aplicado no estudo da dinâmica em ilhas de um poço quântico.

A terceira parte deste trabalho consiste em utilizar experimentos de magnetoluminescência para investigar a existência de confinamento lateral nas estruturas de InGaAsP, que chamamos tipo "fios quânticos".

Muitas estruturas de baixa dimensionalidade caracterizam-se por apresentar um confinamento forte ao longo de uma direção e um confinamento fraco ao longo da outra direção. Este confinamento fraco é, em geral, chamado de confinamento lateral. Como existe uma incerteza tanto no cálculo como na determinação experimental das posições em energia dos estados de um poço quântico, uma medida de um pequeno desvio para o azul da linha de luminescência não é aceita como uma confirmação positiva do confinamento lateral. A técnica de magnetoluminescência tem se mostrado uma ferramenta muito útil para provar o confinamento dos portadores em duas dimensões [23,24]⁴. Na literatura, o procedimento mais comum na análise deste tipo de medida é expressar o efeito do confinamento lateral adicionando uma componente anisotrópica na massa efetiva. Neste trabalho, utilizamos uma abordagem um pouco mais elaborada. A hamiltoniana do exciton confinado em duas direções na presença de um campo magnético é diagonalizada numericamente⁵. Os desvios das posições em energia dos auto-estados em função do campo magnético são então comparados com os desvios diamagnéticos obtidos experimentalmente.

A redação desta tese foi dividida da seguinte maneira. No capítulo 2 discutimos as interfaces em heteroestruturas. O conceito de rugosidade é introduzido, com especial ênfase no efeito desta para excitons em um poço

⁴ Neste caso, o confinamento não é associado a uma posição absoluta da linha de luminescência. O confinamento é testado pelo desvio da linha em função da amplitude e orientação do campo magnético.

⁵ Agradeço ao professor J. Brum pelo cálculo.

quântico. O modelo de Bastard e colaboradores, mencionado acima, é discutido.

No capítulo 3 apresentamos uma descrição detalhada das amostras investigadas neste trabalho, relacionando a morfologia das interfaces com as características do crescimento. Resultados de microscopia e fotoluminescência são apresentados a fim de caracterizarmos a morfologia das interfaces destas amostras.

O capítulo 4 destina-se ao estudo da dinâmica dos excitons/portadores nas diferentes regiões (ilhas) do poço quântico de InAs. Uma análise qualitativa e também quantitativa da dinâmica é feita a partir de um modelo baseado em um sistema de equações de taxa descrevendo o decaimento das populações de excitons/portadores nas diferentes ilhas. Apresentamos resultados obtidos para a dependência com a temperatura dos diferentes processos de relaxação nas ilhas, a saber, recombinação radiativa, recombinação não-radiativa e transferência inter-ilhas. Discutimos, a partir dos resultados obtidos, questões como a localização de excitons a baixas temperaturas e transferência de excitons entre as ilhas.

No capítulo 5 mostramos evidências de confinamento lateral em um poço quântico de InGaAsP/InP a partir da análise de dados de magnetoluminescência. O confinamento lateral é devido à própria morfologia apresentada pelas interfaces.

E, finalmente, no capítulo 6 apresentamos as conclusões deste trabalho.

Referências

- [1] M. H. Bode, A. Ourmazd, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1787 (1992).
- [2] R. F. Kopf, E. F. Schubert, T. D. Harris, R. S. Becker, Appl. Phys. Lett. **58**, 631 (1991).
- [3] M.J.S.P. Brasil, R.E. Nahory, M.C. Tamargo and S.A. Schwarz, Appl. Phys. Lett. **63**, 2688 (1993).
- [4] D. Gammon, B.V. Shanabrook and D.S. Katzer, Phys. Rev. Lett., **67**, 1547 (1991).
- [5] C. A. Warwick, W. Y. Jan, A. Ourmazd, Appl. Phys. Lett. **56**, 2666 (1990).
- [6] J. Böhrer, A. Krost, D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **60**, 2258 (1992).
- [7] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [8] M. J. S. P. Brasil, A. A. Bernussi, M. A. Cotta, M. V. Marquezini, J. A. Brum, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, L. R. Harriot, H. Temkin, Appl. Phys. Lett. **65**, 857 (1994).
- [9] M.V. Marquezini, M.J.S.P. Brasil, A. Bernussi, M.A. Cotta, J.A. Brum, F. Iikawa, R.A. Hamm, S.N.G. Shu, L.R. Harriot, H. Temkin, extended abstract of the 7th International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices, Banff, Alberta, Canada, p. 549, 1994.
- [10] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Chu, L. R. Harriott, M. B. Panish, H. Temkin, Phys. Rev. Lett. **70**, 4106 (1993).
- [11] J. Sudijono, M. D. Johnson, C. W. Snyder, M. B. Elowitz, B. G. Orr, Phys. Rev. Lett. **69**, 2811 (1992).
- [12] G. Bastard, C. Delalande, M. H. Meynadier, P. M. Frijlink, M. Voos, Phys. Rev. B **29**, 7042 (1984).
- [13] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Les Ulis, France, 1988).

- [14] B. Deveaud, T. C. Damen, J. Shah, C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **51**, 828 (1987).
- [15] B. Deveaud, B. Guenais, A. Poudoulec, A. Regreny, C. d'Anterroches, Phys. Rev. Lett. **65**, 2317 (1990).
- [16] G. Bacher, C. Hartmann, H. Schweizer, T. Held, G. Mahler, H. Nickel, Phys. Rev. B **47**, 9545 (1993).
- [17] R. Klann, H. T. Grahn, K. Fujiwara, Phys. Rev. B **51**, 10232 (1995).
- [18] K. Fujiwara, K. Kanamoto and N. Tsukada, Phys. Rev. B **40**, 9698 (1989).
- [19] X. Liu, S. Nilsson, L. Samuelson, W. Seifert, P. L. Souza, Phys. Rev. B **47**, 2203 (1993).
- [20] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, A. Bosacchi, S. Franchi, Phys. Rev. B **44**, 3115 (1991).
- [21] D. S. Citrin, Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).
- [22] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott, Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
- [23] T. Someya, H. Akiyama, H. Sakaki, Phys. Rev. Lett. **74**, 3664 (1995).
- [24] Y. Nagamune, Y. Arakawa, S. Tsukamoto, M. Nishioka, S. Sasaki, M. Miura, Phys. Rev. Lett. **69**, 2963 (1992).

Capítulo 2

Interfaces em heteroestruturas semicondutoras

2.1 Introdução

Uma heteroestrutura é formada por camadas de diferentes compostos, em geral crescidas epitaxialmente. Neste trabalho, estamos particularmente interessados em heteroestruturas de materiais semicondutores do tipo III-V. Define-se interface em heteroestruturas semicondutoras como sendo a região de transição entre um composto e outro. No caso de uma interface “ideal”, esta região se reduz a um plano perpendicular à direção de crescimento. A definição da posição deste plano tem uma arbitrariedade da ordem de um parâmetro de rede¹.

Interfaces reais, no entanto, correspondem a uma região de volume finito, associada a uma rugosidade². Esta rugosidade resulta essencialmente das condições de crescimento. O mais próximo de uma interface ideal seria o que é conhecido na literatura por “interface abrupta” [1]. Considera-se neste caso que o composto crescido não perturba a configuração atômica da superfície do outro composto sobre o qual ocorreu o crescimento³. A superfície anterior ao crescimento e a interface formada após o crescimento teriam então exatamente a mesma forma e a transição entre um material e outro ocorreria em uma camada atômica. Em um crescimento “perfeito”, a morfologia do substrato se propagaria exatamente nas camadas crescidas. No entanto, processos relacionados com a dinâmica de crescimento adicionam à morfologia inicial

¹ Por exemplo, na Fig. 2.1, poderíamos definir a interface em quaisquer dos átomos A, B e C imediatamente próximos do ponto $z=0$ ou então na região entre eles.

² A rugosidade pode ser quantificada, por exemplo, pelo desvio quadrático médio da posição na direção de crescimento da separação entre um composto e outro.

³ Nesta definição está implícito que a rugosidade da superfície sobre a qual ocorreu o crescimento é desprezível.

outras estruturas, que podem ser caracterizadas por técnicas de microscopia e/ou de óptica.

Uma representação de uma interface ideal entre dois semicondutores binários é apresentada na Fig. 2.1. Cada composto semiconductor em uma heteroestrutura pode apresentar um *bandgap* diferente. Uma barreira de potencial é então criada na interface. No caso de uma heteroestrutura dupla cujo composto intermediário tem um *bandgap* menor do que os compostos adjacentes, um “poço” de potencial é formado. Se a largura do poço for suficientemente pequena (da ordem do comprimento de onda de de Broglie do elétron), temos o chamado “confinamento quântico”. A presença de rugosidades nas interfaces altera este quadro, introduzindo um potencial que se adiciona ao da barreira.

Nas últimas décadas, técnicas de crescimento epitaxial, tais como a de *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) e suas variantes, foram bastante estudadas. O aperfeiçoamento destas técnicas permitiu o crescimento de estruturas com alto controle de qualidade do ponto de vista da densidade de defeitos e da morfologia das interfaces [1-3]. O ambiente de alto vácuo nestes sistemas torna possível a utilização de técnicas de diagnóstico *in situ*, como, por exemplo, *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED). Acompanhando-se o padrão RHEED da superfície do material semiconductor, pode-se monitorar em tempo real o crescimento dos filmes com resolução de até uma monocamada [4,5].

Conforme já mencionado anteriormente, a rugosidade da estrutura final depende fortemente dos processos envolvidos no crescimento. Um crescimento ideal envolveria um perfeito balanço das taxas de incorporação dos elementos constituintes do material, assim como um perfeito posicionamento destes elementos no arranjo cristalino nominal, na mesma taxa em que são incorporados. Os processos que determinam tanto a incorporação como o posicionamento dos elementos durante o crescimento são dependentes de diversos parâmetros do crescimento, como, por exemplo, a temperatura do

substrato e o fluxo dos gases envolvidos. Em termos práticos, o crescimento nunca é perfeito e flutuações tanto microscópicas quanto macroscópicas podem ocorrer.

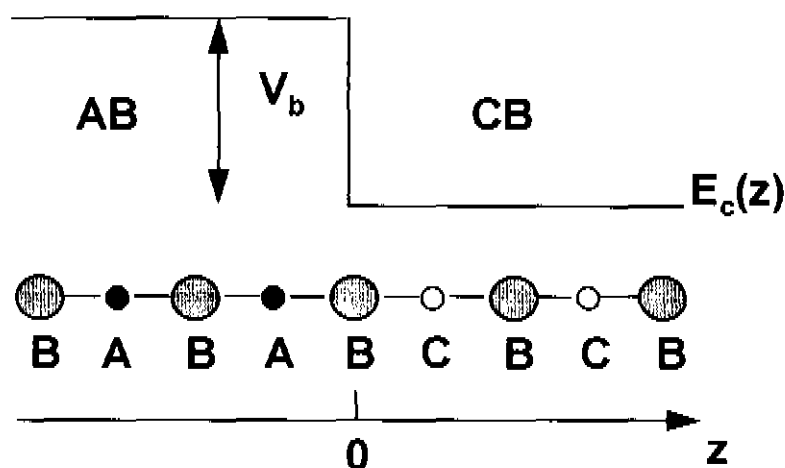


Fig. 2.1: Diagrama esquemático de uma interface entre dois semicondutores binários, AB e CB, com parâmetros de rede casados, ao longo da direção de crescimento z . A parte superior representa a descontinuidade na banda de condução e a parte inferior representa a ligação dos átomos.

Técnicas de microscopia, tais como STM/AFM (*Scanning Tunneling Microscopy/ Atomic Force Microscopy*) e TEM (*Transmission Electron Microscopy*) permitem a caracterização estrutural de heteroestruturas com uma visão direta da rugosidade das interfaces [5-10]. Um diagnóstico da morfologia das interfaces pode também ser obtido através de técnicas de caracterização óptica tais como: fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), magneto-óptica e espalhamento Raman ressonante⁴. Em uma avaliação comparativa entre estes dois tipos de métodos para caracterização de interfaces, as técnicas de microscopia fornecem informações mais diretas sobre a morfologia. Existem, porém, limitações práticas sobre a área máxima que este tipo de técnica pode ser aplicada. As técnicas ópticas são mais indiretas

⁴ Esta última técnica foi aplicada pela primeira vez no estudo de interfaces recentemente [11].

exigindo uma interpretação dos dados obtidos através de modelos. Por outro lado, estas técnicas permitem obter informação sobre uma área correspondente ao tamanho do feixe de excitação na amostra, o qual pode ser variado desde alguns microns até toda a extensão da amostra.

As técnicas ópticas são particularmente mais poderosas para o estudo de interfaces em estruturas de baixa dimensionalidade, uma vez que, neste caso, as propriedades ópticas são extremamente sensíveis às flutuações das interfaces. Adicionalmente, além da informação sobre a morfologia das interfaces, as propriedades ópticas estão associadas com processos eletrônicos, tais como: confinamento de excitons/portadores livres e dinâmica dos processos de relaxação das excitações. O estudo das propriedades ópticas envolve, então, o entendimento de como a morfologia das interfaces afeta os processos eletrônicos.

2.2 Caracterização óptica

As técnicas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação têm sido bastante utilizadas como ferramentas na investigação da qualidade de interfaces [1,4,10-14]. Os níveis de energia que determinam as transições eletrônicas dependem fortemente da largura do poço. Flutuações desta largura podem ser associadas a um potencial eletrostático, que representa a interação dos excitons com as flutuações. A determinação do efeito exato deste potencial nos estados eletrônicos não é um problema simples. Uma vez que a forma de um defeito é arbitrária, podem existir variações espaciais com gradiente bem menor, da ordem de, ou bem maior do que o diâmetro do exciton. Desta forma, o efeito da flutuação depende tanto da posição quanto do momento do exciton. O defeito pode espalhar o exciton ou alterar a largura efetiva do poço quântico que este sente. Estas flutuações, para temperaturas suficientemente baixas,

podem inclusive resultar em localização dos excitons, uma vez que existe uma componente atrativa do potencial.

Em todos os casos discutidos acima, a rugosidade resulta em uma incerteza na energia do exciton⁵, originada, por exemplo, por excitons sentindo diferentes larguras do poço quântico, ou excitons localizados com diferentes energias de ligação a um defeito. Este fato experimentalmente se reflete tanto na posição em energia como no alargamento das linhas de emissão e de absorção óptica.

O caráter atrativo da interação que localiza os excitons deve gerar um desvio da linha de luminescência para o vermelho em relação à absorção (*Stokes shift*) [15], que deve ser observado a baixas temperaturas. Este efeito é atribuído ao fato de que a luminescência é dominada por excitons localizados e a absorção por excitons livres. A rugosidade das interfaces pode então ser inferida comparando a largura de linha da luminescência e o *Stokes shift*, obtidos experimentalmente, com valores previstos teoricamente. A largura de linha de emissão e a energia de ligação média dos excitons ligados a estas flutuações devem corresponder, se o modelo for realístico, aos valores experimentais para a largura de PL e para o *Stokes Shift*, respectivamente⁶.

Para analisar o papel da rugosidade nas propriedades ópticas dos excitons, é conveniente classificarmos a rugosidade em escalas. Chamamos de “micro-rugosidade” as flutuações das interfaces que ocorrem em uma escala espacial muito menor que o diâmetro do exciton. Por outro lado, quando as variações espaciais são muito maiores do que o diâmetro do exciton, as definimos como “macro-rugosidades”. Esta distinção pode ser útil para simplificar a análise de alguns casos onde os efeitos destas duas escalas podem ser facilmente separados.

⁵ Na realidade, existe uma incerteza intrínseca na energia devido ao tempo de vida finito do exciton por recombinação radiativa. Defeitos diminuem ainda mais este tempo adicionando uma taxa de recombinação não-radiativa. No entanto, o alargamento observado experimentalmente nas nossas amostras é dominado pela rugosidade das interfaces.

⁶ Na seção 2.3 apresentaremos um modelo proposto por Bastard e colaboradores para a flutuação das interfaces.

Por exemplo, o caso limite onde a micro-rugosidade é desprezível (interface atômicamente “lisa” dentro de extensos terraços associados à macro-rugosidade) está mostrado na Fig. 2.2. Neste caso, o efeito da macro-rugosidade é fazer com que excitons percebam diferentes larguras do poço. Sendo o alargamento devido ao tempo de vida finito do exciton menor do que a separação em energia dos níveis associados com os poços de diferentes larguras, é possível resolver espectralmente as linhas de emissão.

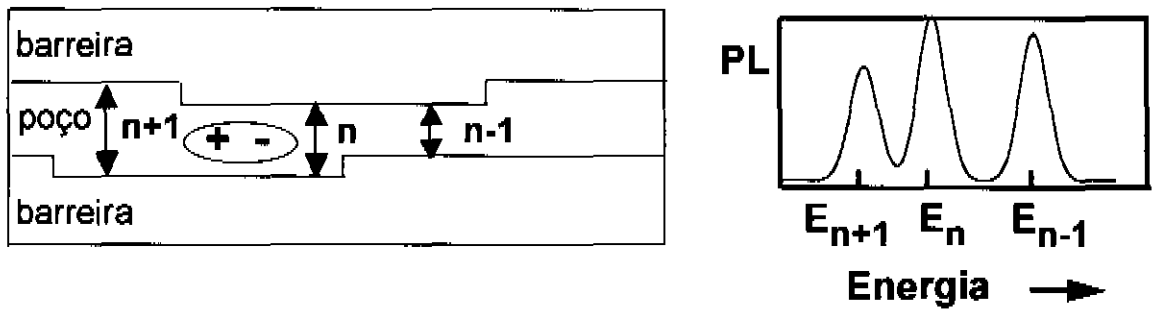


Fig. 2.2: Interfaces consistindo de extensos terraços ($> d_{\text{exciton}}$) atômicamente planos. Este padrão de rugosidade (macro-rugosidade) resulta em várias linhas de PL, espectralmente resolvidas, cuja separação em energia corresponde a um número inteiro de monocamadas. Os índices $(n-1)$, (n) e $(n+1)$ referem-se ao número de monocamadas do poço.

Existe uma controvérsia na literatura se este tipo de interface é ou não realizável⁷. Neste caso, as linhas de emissão devem corresponder à energia fundamental de poços com números inteiros de monocamadas.

À medida que a micro-rugosidade cresce nestes terraços, as linhas tendem a ser mais largas. A posição em energia do centro de cada linha pode ser alterada dependendo da estrutura das micro-rugosidades. Isto acontece quando a micro-rugosidade não é simétrica em torno da posição nominal da

⁷ Diferentes grupos discordam a respeito da possibilidade de obter-se interfaces atômicamente planas. Deveaud *et al* [16], por exemplo, consideram ser possível a realização de interfaces atômicamente lisas dentro de extensos terraços enquanto Ourmazd *et al* [17], afirmam que este tipo de interface não é realizável.

interface. Por exemplo, se a flutuação para cima na média for maior do que a flutuação para baixo, o número de camadas vai ter um acréscimo de uma fração de camada correspondendo a esta assimetria. Adicionalmente, se esta assimetria for diferente de um terraço para outro, as separações em energia das linhas de PL também não corresponderão a números inteiros de monocamadas. Uma ilustração esquemática para uma configuração das interfaces de um poço quântico combinando as duas escalas de rugosidades é mostrada na Fig. 2.3.

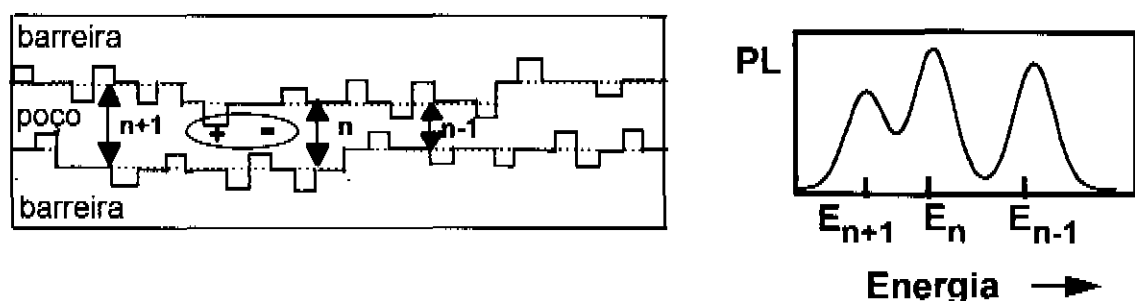


Fig. 2.3: Interfaces com terraços apresentando flutuações rápidas. As linhas continuam resolvidas, porém as posições dos centros das bandas PL podem ser deslocadas em energia, dependendo das características destas flutuações. Neste configuração ocorre a sobreposição da micro à macro-rugosidade.

Se o nível de micro-rugosidade for suficientemente alto, o correspondente alargamento das linhas de PL não permitirá que estas possam ser resolvidas espectralmente. Este caso limite está mostrado na Fig. 2.4.

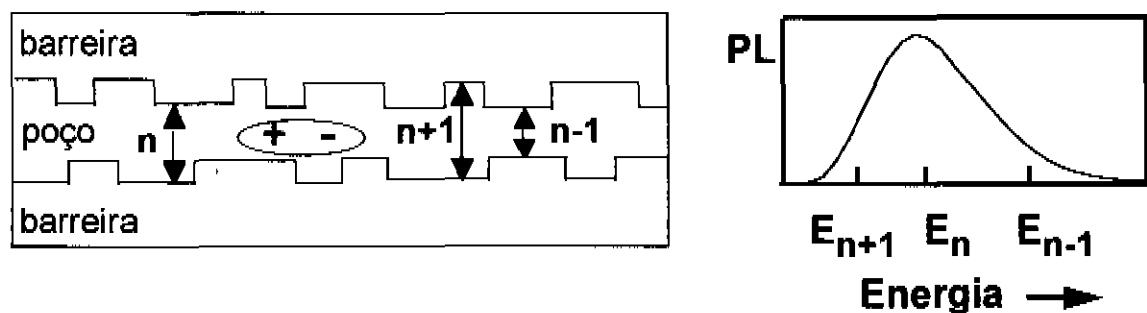


Fig. 2.4: Fortes micro-rugosidades resultam em largas linhas de emissão.

Nos exemplos discutidos acima, a rugosidade foi intencionalmente restrita aos dois casos extremos, “micro” e “macro”, usando o diâmetro do exciton como referência. No entanto, é possível que haja uma contribuição relevante de variações espaciais da ordem do diâmetro do exciton. Neste caso, as definições de micro e macro-rugosidade não são completas para descrever a rugosidade. A conveniência de definir as diferentes escalas de rugosidade depende da possibilidade de separar os efeitos nas linhas de luminescência, o que nem sempre acontece.

2.3 Modelo para as rugosidades das interfaces

Para explicar como as flutuações podem localizar excitons, um modelo relativamente simples foi proposto por Bastard *et al* [15]. Este modelo permite calcular a energia média bem como a distribuição em energia dos excitons ligados aos defeitos da interface. Vamos nesta seção discutir este modelo, não apenas porque ele é bastante citado na literatura, como também porque iremos fazer referência a ele na análise dos nossos resultados experimentais.

As hipóteses do modelo são:

1- os defeitos das interfaces correspondem a uma coleção de poços semi-gaussianos, onde cada um deles é determinado por dois parâmetros, a largura e a profundidade.

2- os defeitos tem uma dispersão estatística na largura e profundidade descrita por uma distribuição gaussiana.

3- os defeitos podem ser uma protusão da barreira no poço ou vice-versa.

4- o *bandgap* do material se mantém nas protusões. O potencial devido ao defeito tem, portanto, o mesmo perfil espacial do defeito, sendo atrativo no caso da protusão do poço na barreira e repulsivo no caso oposto.

5- o potencial do defeito é suposto como sendo suficientemente fraco de forma a resultar apenas em um alargamento na distribuição de momento do centro de massa do exciton; o movimento relativo do elétron e do buraco não é alterado, de forma que a energia de ligação entre o par se mantém.

6- um exciton localizado corresponde a um estado ligado deste exciton com um dos defeitos; os defeitos são supostos suficientemente pouco densos de forma que a superposição das funções de onda possam ser ignoradas.

Este modelo tem as seguintes implicações. A energia de um exciton ligado a um defeito pode ser calculada resolvendo-se a equação de Schroedinger para o correspondente poço semi-gaussiano. Na literatura [15,18,19] o método variacional tem sido utilizado para este propósito. Para uma dada largura do poço quântico e profundidade do defeito, existe um valor crítico para a largura do defeito, abaixo do qual não haverá estado ligado exciton-defeito. Por outro lado, para uma dada largura e profundidade fixas do defeito, existe uma espessura crítica do poço quântico, acima da qual também não ocorrerá estado ligado exciton-defeito. Estes dois pontos podem ser visualizados nas Fig. 2.5 e Fig. 2.6. Estas figuras mostram resultados de cálculos baseados neste modelo para poços de GaAs/GaAlAs.

O centro da distribuição da energia de ligação dos excitons aos defeitos e o alargamento desta distribuição podem ser comparados com o *Stokes Shift* e o alargamento inhomogêneo da linha de PL a baixas temperaturas, respectivamente. Bastard *et al* [15] obtiveram um bom acordo entre os resultados experimentais e os previstos por este modelo, para um poço de GaAs/Ga_{0,48}Al_{0,52}As com 70 Å de espessura. Obtiveram um valor de ~ 2.5 meV para a largura (FWHM) e um valor de ~ 4.5 meV para o máximo desta distribuição. Estes valores são bastante consistentes com os resultados obtidos para a largura (FWHM) da luminescência e o *Stokes shift*, 5.8 e 4.4 meV respectivamente.

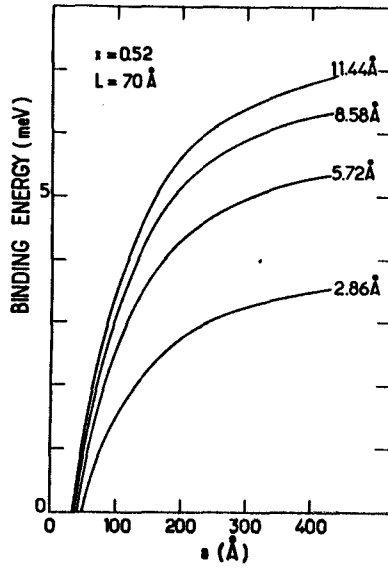


Fig. 2.5: Energia de ligação de um exciton preso a um defeito semi-gaussiano da interface em função da largura do defeito (a). As diferentes curvas referem-se a diferentes valores para a profundidade do defeito. Esta figura foi extraída da referência [15].

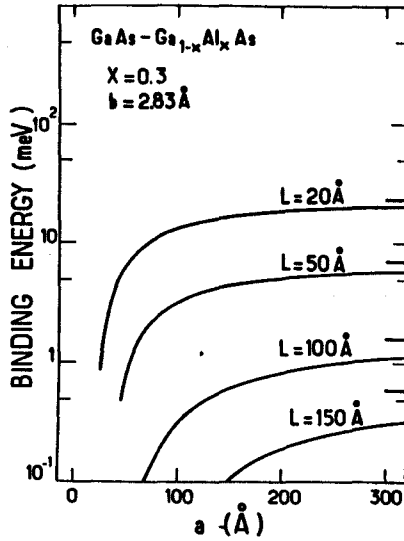


Fig. 2.6: Energia de ligação exciton-defeito semi-gaussiano em função da largura do defeito (a), para uma profundidade fixa do defeito (2.83Å). As várias curvas referem-se a diferentes espessuras do poço quântico. Esta figura foi extraída da referência [18].

Este modelo tem as seguintes limitações. Em primeiro lugar, os defeitos podem não ser constituídos apenas por protusões e incrustações. Por exemplo, em uma interface real pode ocorrer incorporação de impurezas, ou mistura de composição (formação de ligas localizadas). Além disso, em princípio, as protusões tem forma arbitrária. Por último, o modelo associa ao poço semi-gaussiano um potencial com exatamente o mesmo perfil espacial. A validade desta hipótese não é uma questão bem estabelecida.

Este modelo foi aplicado [15,18] para poços com espessuras variando desde 20 até 150 Å, conforme Fig. 2.6. Nestes estudos foi observada a tendência de que a largura crítica do defeito, acima da qual não ocorrem estados ligados, aumenta com a espessura do poço quântico. Por outro lado, a energia de ligação média dos excitons nos defeitos diminui com o aumento da espessura do poço.

Voltaremos a nos referir a este modelo quando discutirmos os nossos resultados para as estruturas de poços quânticos de InAs/InP, nos capítulos 3 e 4. Embora os cálculos aqui mostrados tenham sido feitos para uma estrutura bem diferente, inclusive com outros compostos, uma discussão qualitativa dos nossos resultados tendo o modelo como referência é interessante.

Referências

- [1] R. F. Kopf, E. F. Schubert, T. D. Harris, R. S. Becker, Appl. Phys. Lett. **58**, 631 (1991).
- [2] B. Deveaud, F. Clérot, N. Roy, K. Satzke, B. Sermage, D. S. Katzer, Phys. Rev. Lett. **67**, 2355 (1990).
- [3] Y. Takahashi, S. S. Kano, K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki and R. Ito, Appl. Phys. Lett. **64**, 1845 (1994).
- [4] J. C. Woo, S. J. Rhee, Y. M. Kim, H. S. Ko, W. S. Kim, D. W. Kim, Appl. Phys. Lett. **66**, 338 (1995).
- [5] J. Sudijono, M. D. Johnson, C. W. Snyder, M. B. Elowitz, B. G. Orr, Phys. Rev. Lett. **69**, 2811 (1992).
- [6] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Shu, L. R. Harriot, M. B. Panish, H. Temkin, Phys. Rev. Lett. **70**, 4106 (1993).
- [7] C. Orme, M. D. Johnson, J. L. Sudijono, K. T. Leung, B. G. Orr, Appl. Phys. Lett. **64**, 860 (1994).
- [8] J. F. Zheng, J. D. Walker, M. B. Salmeron, E. R. Weber, Phys. Rev. Lett. **72**, 2414 (1994).
- [9] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. Cunningham, C. W. Tu, Phys. Rev. Lett. **62**, 933 (1989).
- [10] M. H. Bode, A. Ourmazd, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1787 (1992).
- [11] D. Gammon, B. V. Shanabrook and D. S. Katzer, Phys. Rev. Lett., **67**, 1547 (1991).
- [12] M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, M. C. Tamargo, S. A. Schwarz, Appl. Phys. Lett. **63**, 2688 (1993).
- [13] C. A. Warwick, W. Y. Jan, A. Ourmazd, Appl. Phys. Lett. **56**, 2666 (1990).
- [14] D. Gammon, B. V. Shanabrook and D. S. Katzer, Appl. Phys. Lett. **57**, 2710 (1990).

- [15] G. Bastard, C. Delalande, M. H. Meynadier, P. M. Frijlink, M. Voos, Phys. Rev. B **29**, 7042 (1984).
- [16] B. Deveaud, B. Guenais, A. Poudoulec, A. Regreny, C. d'Anterroches, Phys. Rev. Lett. **65**, 2317 (1990).
- [17] A. Ourmazd, J. Cunningham, Phys. Rev. Lett. **65**, 2317 (1990).
- [18] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Les Ulis, France, 1988).
- [19] D. S. Citrin, Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).

Capítulo 3

Amostras

As amostras estudadas podem ser divididas em dois grupos: poços quânticos de InAs/InP e poços quânticos de InGaAsP/InP. Em ambos os conjuntos, as estruturas são constituídas por um poço quântico simples com características interessantes do ponto de vista das rugosidades nas interfaces. Os poços quânticos de InAs são muito finos apresentando flutuações (de até várias monocamadas) na sua espessura média para diferentes regiões [1]. Os poços quânticos de InGaAsP apresentam uma modulação periódica na espessura, resultando em estruturas alongadas em uma direção preferencial [2,4]. No primeiro caso, as rugosidades dão origem à formação de “ilhas” e no segundo caso dão origem a estruturas que podem ser chamadas de “quase-fios quânticos”.

3.1 Poço quântico de InAs/InP com ilhas

Estas estruturas foram crescidas pela técnica de *Chemical Beam Epitaxy* (CBE)¹ sobre um substrato de InP com orientação (100), usando como fonte para o grupo III tri-metil-índio (TMIn), e para o grupo V, As₂ e P₂, sendo estes resultantes do “crackeamento” de arsina e fosfina, respectivamente. A temperatura de crescimento foi variada desde 480 até 520°C.

A sequência de camadas consiste de:

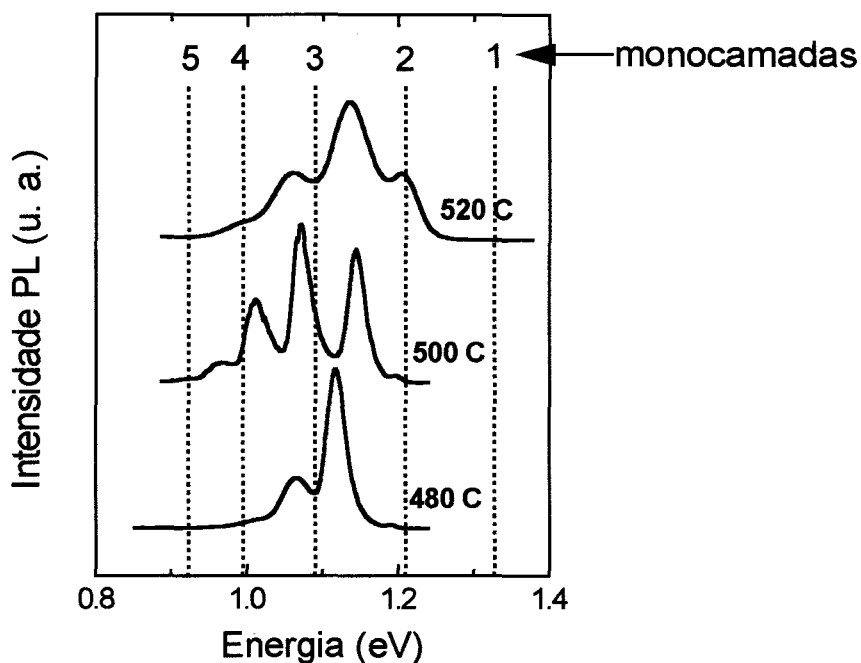
- uma camada *buffer* de InP com 2000 Å de espessura,

¹ Este conjunto de amostras foi crescido pela pesquisadora Maria Tamargo na Bellcore.

- um poço quântico de InAs com largura nominal de 1.5 monocamadas,
- uma camada *cap* de InP com 200 Å de espessura.

No crescimento foi adotado um procedimento de interrupção nas interfaces para a troca do elemento do grupo V. Esta interrupção reduz a potencialidade de se ter ambos, As e P, simultaneamente na câmara de crescimento durante a formação das interfaces. Este é um procedimento usualmente empregado para a obtenção de interfaces abruptas [5-7]. Por outro lado, experimentos tem mostrado que tempos de interrupção muito longos aumentam fortemente a troca iônica As-P [8,9]. Por esta razão, o tempo de interrupção do crescimento nas interfaces (2 segundos em cada interface), neste caso, é pequeno comparado com os tempos utilizados para outras estruturas [5,7].

Espectros de PL típicos para estas amostras obtidos à temperatura de 5 K são mostrados na Fig. 3.1. Os diferentes espectros referem-se a amostras crescidas nas mesmas condições, para a mesma largura nominal do poço (1.5 monocamadas), porém com diferentes temperaturas de crescimento. Estes espectros são constituídos por múltiplas linhas de emissão, cada uma com largura de linha da ordem de 30 meV. Mesmo no caso em que a energia de excitação é acima do *bandgap* do InP, não há emissão observável da barreira. Este fato indica uma eficiente captura de portadores pelo poço, uma vez que todas as amostras são constituídas por um único poço. Observamos nesta figura que a posição dos centros das bandas de PL mudam significativamente de uma amostra para outra, bem como o número de bandas. Constatamos, entretanto, através de medidas de fotoluminescência adicionais, que o desvio em energia dos centros das bandas em diferentes pontos de uma amostra específica é menor que 2 meV, o que é desprezível em relação à separação entre duas bandas adjacentes.



$$1 \text{ monocamada} = 3.029 \text{ \AA} [10]$$

Fig. 3.1: Espectros de PL para as estruturas de poços quânticos de InAs/InP crescidas a diferentes temperaturas: 520°C, 500°C e 480°C. A duração do crescimento do filme de InAs é a mesma para todas as amostras (10 segundos), o que corresponde a uma espessura nominal de 1.5 monocamadas.

A origem destas múltiplas linhas de emissão está essencialmente relacionada com os detalhes das interfaces do poço, conforme discutimos no capítulo 2. O alargamento das linhas de PL e a separação entre elas está associado com o nível de micro e macro-rugosidades apresentadas nas interfaces, tendo como referência o diâmetro do exciton. Múltiplas linhas de emissão para um poço quântico simples têm sido frequentemente observadas e atribuídas a macro-rugosidades nas interfaces [6]. Em geral, na interpretação destas linhas, supõe-se que o poço quântico é formado por macro-regiões com interfaces abruptas e com diferentes números inteiros de monocamadas

(Fig.2.2). Porém, no nosso caso, a variação aleatória da posição dos centros das bandas de PL de uma amostra para outra indicam que as interfaces das macro-regiões não são perfeitamente abruptas. Estas regiões, portanto, não correspondem a poços com números inteiros de monocamadas. Uma suposição mais realística para as rugosidades das interfaces considera uma combinação das duas escalas de rugosidade descritas anteriormente: macro e micro-rugosidades (Fig. 2.3). Interpretamos os espectros de PL então da seguinte forma: as várias bandas de emissão são devidas a diferentes macro-regiões do poço com diferentes espessuras médias, as quais chamamos “ilhas”. O alargamento relativamente grande das linhas de emissão² bem como a variação na posição em energia dos picos de PL de uma amostra para outra são explicados considerando que as interfaces destas ilhas apresentam micro-rugosidades.

As linhas pontilhadas que aparecem na Fig. 3.1 correspondem às energias calculadas para a transição fundamental elétron-buraco-pesado, $e1-hh1$, para diferentes espessuras do poço de InAs, usando a aproximação da função envelope e considerando o efeito da tensão no *bandgap* do InAs. Apesar das aproximações usadas no cálculo, as espessuras das ilhas de InAs podem ser estimadas a partir desta figura. Vemos que, embora a largura nominal seja apenas 1.5 monocamadas, algumas amostras apresentam ilhas muito mais espessas, até aproximadamente 5 monocamadas. As espessuras dos poços foram também estimadas por SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Esta técnica permite estimar o valor médio da espessura do poço de InAs em uma área macroscópica. Os valores obtidos para as espessuras destas amostras por SIMS são aproximadamente duas vezes maiores que o valor nominal, com um erro estimado da ordem de 20%. Estes resultados também tem um melhor acordo com as espessuras estimadas a partir dos resultados de

² Estamos aqui usando como referência os alargamentos reportados na literatura para amostras de GaAs/GaAlAs com interfaces de alta qualidade e bem caracterizadas. O modelo do Bastard, descrito em 2.3, prevê que excitons localizados podem apresentar diferentes energias de ligação a um defeito. Neste caso uma componente inhomogênea iria se superpor ao alargamento “intrínseco” de uma interface ideal.

fotoluminescência. Como podemos ver na Fig. 3.1, o centro de gravidade das curvas de PL, para todas as amostras, está em torno de 3 monocamadas.

Tanto os resultados de SIMS como o valor nominal referem-se à espessura média do poço, não fornecendo nenhuma informação sobre a distribuição das ilhas ao longo do plano do poço. Os resultados de fotoluminescência mostram, no entanto, que esta distribuição não é uniforme, dependendo fortemente das condições de crescimento. Como uma tendência geral, vemos que o número de bandas de PL aumenta com o aumento da temperatura de crescimento. Há também um maior alargamento das linhas de emissão com o aumento da temperatura de crescimento. Este comportamento indica que a distribuição de InAs torna-se mais uniforme e que o nível de macro-rugosidade diminui com a diminuição da temperatura de crescimento, reduzindo assim o número de ilhas com espessuras diferentes no poço. Atribuímos a redução no alargamento das linhas de PL com a diminuição da temperatura, a uma redução no nível de micro-rugosidade.

Investigação similar sobre o comportamento das rugosidades em interfaces de InAs/InP em função do tempo de interrupção do crescimento foi realizada por outros autores [11]. Os resultados obtidos, neste trabalho, mostraram que as macro-rugosidades também aumentam à medida que o tempo de interrupção aumenta.

A temperatura de crescimento e o tempo de interrupção do crescimento nas interfaces são, portanto, dois parâmetros de crescimento críticos para a formação de ilhas em estruturas de InAs/InP. Este comportamento deve-se provavelmente ao alto nível de tensão ($\Delta a/a = 3.4\%$) nestas estruturas, o que pode favorecer um crescimento quase tri-dimensional³.

Resumindo, os resultados de PL indicam que as interfaces dos poços quânticos de InAs nestas amostras apresentam uma combinação das duas

³ No crescimento existe uma competição entre um modo bidimensional (2-D) e um tridimensional (3-D). Para reduzir a rugosidade das interfaces, o crescimento deve ser forçado a um modo 2-D. Tanto o aumento da temperatura de crescimento quanto o tempo de interrupção podem favorecer a transição para um crescimento 3-D em sistemas tensionados, resultando na formação das ilhas.

escalas de rugosidade, resultando em ilhas com diferentes espessuras do poço. A Fig. 3.2 é uma representação esquemática do poço de InAs/InP com ilhas, onde as espessuras médias do poço variam desde 1 até 6 monocamadas.

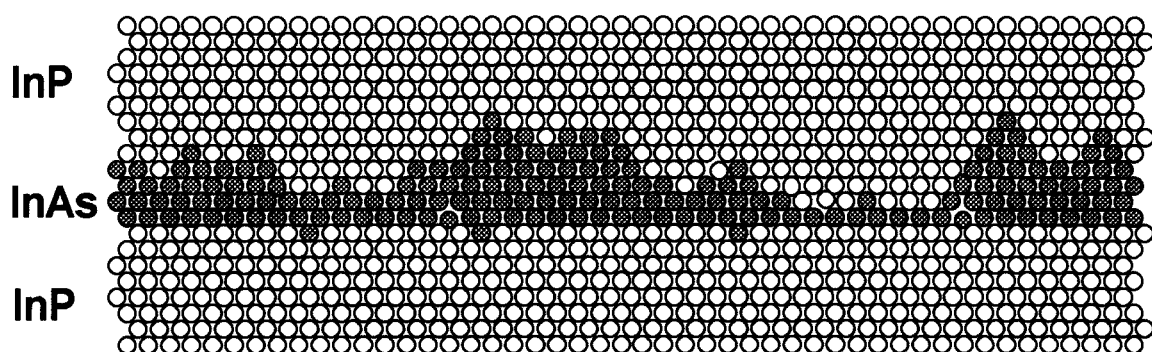


Fig. 3.2: Poço quântico de InAs/ InP com formação de ilhas.

3.2 Poço quântico de InGaAsP/InP com espessura modulada.

Este conjunto de amostras também foi crescido pela técnica de CBE⁴. Como fontes para o grupo III utilizou-se tri-metil-índio e tri-etil-gálio e para o grupo V, arsina e fosfina. A estrutura das amostras é a seguinte:

- substrato de InP:Fe, nominalmente (100);
- camada *buffer* de InP com 3000 Å de espessura;
- poço quântico de InGaAsP, com espessura nominal da ordem de 20 Å, e com parâmetro de rede casado com o substrato. A composição nominal do InGaAsP corresponde ao “bulk” com emissão em 1.2 µm para 300 K;
- camada *cap* de InP com 200 Å de espessura.

⁴ Estas amostras foram crescidas pela professora Mônica Cotta da UNICAMP na AT&T Bell Labs.

Nestas amostras, a morfologia da camada *buffer* de InP sobre a qual o poço foi crescido apresenta um padrão particular. A superfície do *buffer* de InP apresenta uma rugosidade anisotrópica em uma direção preferencial. Como resultado, esta superfície apresenta estruturas periódicas, com uma forma tipo-dente-de-serra, alongadas ao longo da direção $[0\bar{1}1]$. A Fig. 3.3 mostra imagens obtidas pela técnica de *Scanning Force Microscopy* (SFM) da superfície de uma camada de InP com este padrão de rugosidade.

A morfologia da superfície do filme de InP depende das condições de crescimento tais como a temperatura do substrato, fluxos dos elementos dos grupos III e V e espessura do filme. A formação das estruturas alongadas tipo "fios" somente ocorre em uma faixa estreita deste espaço de parâmetros [2,4]. No caso das amostras investigadas neste trabalho a temperatura de crescimento foi 500 °C.

Este padrão particular de rugosidade que se forma na superfície do InP deve-se a uma difusão anisotrópica do In ao longo dos eixos cristalográficos e à minimização da energia superficial, o que resulta na formação de planos (411) que são energeticamente mais favoráveis [2]. Os parâmetros básicos que definem a superfície do InP são a altura, o período da estrutura tipo-dente-de-serra e a extensão dos fios ao longo da direção $[0\bar{1}1]$. Os valores típicos obtidos para estes parâmetros são 4-7 nm, 100-300 nm e 700-3000 nm respectivamente. Um outro parâmetro importante é a rugosidade da superfície, definida como o desvio quadrático médio da espessura do filme. Para nossas amostras, o valor típico deste parâmetro é da ordem de 10 Å, conforme resultados de SFM.

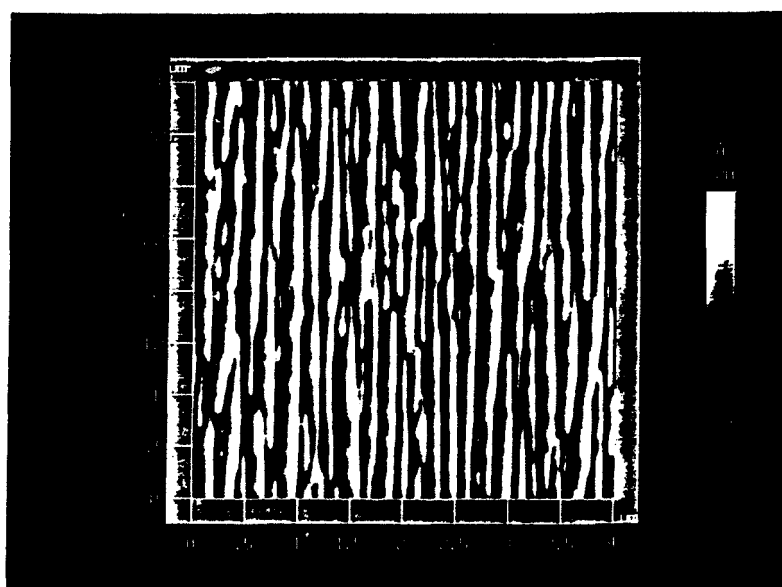
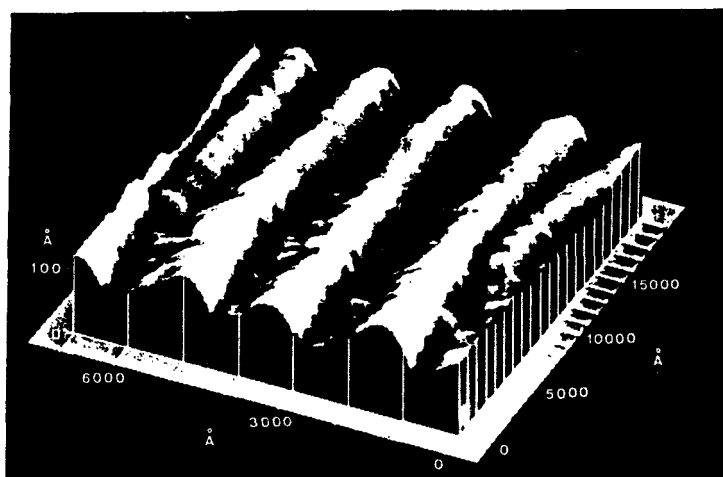


Fig. 3.3: Imagens obtidas por SFM da morfologia da superfície da camada *buffer* de InP sobre a qual foi crescido o poço quântico. Note a presença de estruturas alongadas ao longo da direção $[0\bar{1}1]$.

A formação de estruturas periódicas é também observada nas imagens obtidas por TEM (*Transmission Electron Microscopy*) de poços quânticos de InGaAs crescidos sobre filmes de InP com as mesmas características descritas acima, conforme mostrado na Fig. 3.4. Observamos a formação de dois tipos de terraços nos poços quânticos desta figura. Os terraços têm espessuras e orientações diferentes em relação à direção de crescimento e se repetem periodicamente. Os poços quânticos apresentam uma modulação em espessura que segue a forma da estrutura tipo dente-de-serra.



Fig. 3.4: Imagem obtida por TEM (seção reta na direção $[0\bar{1}1]$) para uma amostra com dois poços quânticos de InGaAs/InP crescidos nas mesmas condições das amostras de InGaAsP/InP investigadas neste trabalho.

A partir dos resultados de microscopia obtivemos informações quantitativas sobre as dimensões dos terraços (macro-rugosidades) do poço quântico de InGaAsP/InP com espessura modulada. A Fig. 3.5 mostra esquematicamente o perfil, seção reta na direção $[0\bar{1}1]$, obtido para uma de

nossas amostras. Resultados de TEM mostraram que a camada de InGaAsP é aproximadamente 1.5 vezes mais espessa no terraço mais inclinado ($\sim 40 \text{ \AA}$) do que no terraço menos inclinado ($\sim 25 \text{ \AA}$) da estrutura dente-de-serra. A dimensão lateral do terraço mais fino é aproximadamente 10 vezes maior ($\sim 1500 \text{ \AA}$) do que a do terraço mais espesso ($\sim 150 \text{ \AA}$). O terraço mais inclinado corresponde aos planos (411) anteriormente mencionados. O ângulo entre este terraço e o plano (100) é, portanto, aproximadamente 20° . O ângulo entre o terraço menos inclinado e o plano (100) é cerca de 2° e será desprezado em nossas análises.

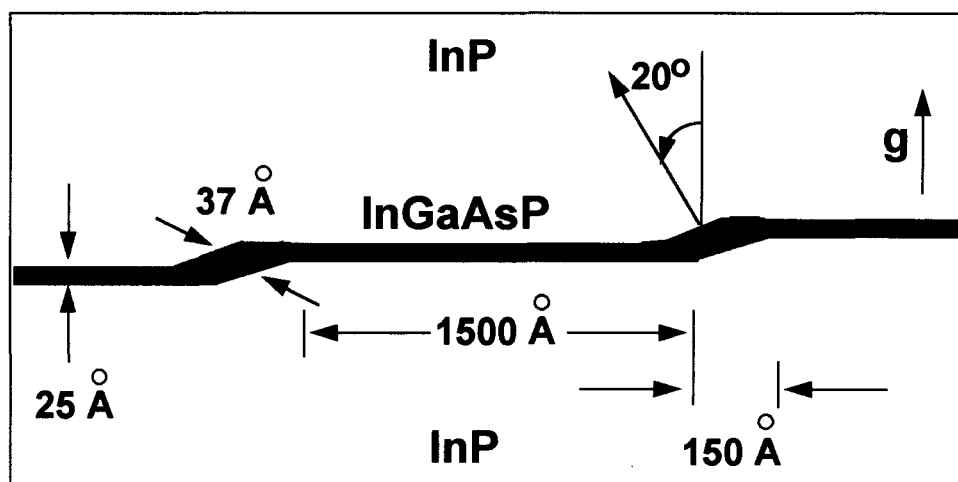


Fig. 3.5: Perfil esquemático do poço quântico de InGaAsP com espessura modulada com base nos resultados de microscopia.

O perfil desta estrutura leva à formação de dois estados eletrônicos distintos. O estado fundamental está essencialmente localizado no terraço inclinado (mais espesso) do poço quântico. Este estado apresenta um forte confinamento lateral, correspondendo então a um estado tipo fio quântico (QWW). O primeiro estado excitado desta estrutura está estendido no terraço maior (menos espesso), sendo que a energia associada a este estado está

muito próxima daquela de um poço quântico perfeito com a mesma espessura desta região. Consideraremos este estado, portanto, como um estado tipo poço quântico (QW)⁵.

Espectros típicos de PL para estas estruturas são constituídos por duas linhas de emissão, as quais são atribuídas às emissões provenientes das duas regiões distintas do poço com espessura modulada. A banda de maior (menor) energia é atribuída ao estado do QW (QWW). A Fig. 3.6 mostra os espectros de PL obtidos para duas amostras a baixas temperaturas. As duas amostras diferem apenas na largura nominal do poço. O valor nominal para a espessura do poço na amostra # A é 25 Å, enquanto que este valor para a amostra #B é 15 Å. Este fato explica a variação do centro de gravidade do espectro de PL de uma amostra em relação a outra.

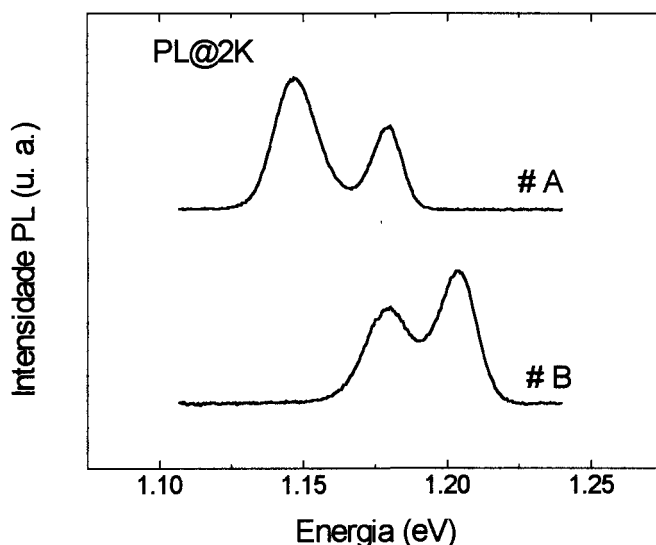


Fig. 3.6: Espectros de PL obtidos a 2 K para duas amostras de InGaAsP/InP. As duas linhas de emissão que aparecem em cada espectro são atribuídas às duas regiões do poço quântico modulado.

⁵ A existência de confinamento lateral no estado fundamental será assunto do capítulo 5.

Referências

- [1] M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, M. C. Tamargo, S. A. Schwarz, Appl. Phys. Lett. **63**, 2688 (1993).
- [2] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, S. N. G. Chu, L. R. Harriott, M. B. Panish, H. Temkin, Phys. Rev. Lett. **70**, 4106 (1993).
- [3] M. J. S. P. Brasil, A. A. Bernussi, M. A. Cotta, M. V. Marquezini, J. A. Brum, R. A. Hamm, S. N. G. Chu, L. R. Harriot, H. Temkin, Appl. Phys. Lett. **65**, 857 (1994).
- [4] M. A. Cotta, R. A. Hamm, T. W. Staley, R. D. Yadvish, L. R. Harriott, H. Temkin, Appl. Phys. Lett. **62**, 496 (1993).
- [5] D. Gammon, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, Appl. Phys. Lett. **57**, 2710 (1990).
- [6] R. F. Kopf, E. F. Schubert, T. D. Harris, R. S. Becker, Appl. Phys. Lett. **58**, 631 (1991).
- [7] C. W. Tu, R. C. Miller, B. A. Wilson, P. M. Petroff, T. D. Harris, R. F. Kopf, S. K. Sputz, M. G. Lamont, J. Cryst. Growth **81**, 159 (1987).
- [8] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli, P. Viktorovitch, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 832 (1990).
- [9] M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, W. E. Quinn, M. C. Tamargo, H. H. Farrell, Appl. Phys. Lett. **60**, 1981 (1992).
- [10] O Madelung, *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds* (Spring Verlag, Berlin, 1982).
- [11] J. F. Carlin, R. Houdre, A. Rudra, M. Ilegems, Appl. Phys. Lett. **59**, 3018 (1991).

Capítulo 4

Dinâmica de excitons nas ilhas de InAs

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos um estudo da dinâmica dos excitons em um poço quântico fino de InAs com formação de ilhas. A amostra que estudamos corresponde àquela crescida à temperatura de 500°C, cujo espectro de PL está apresentado na Fig. 3.1. Nesta amostra, o poço de InAs apresenta várias ilhas com espessura variando desde 2 até 5 monocamadas aproximadamente [1]. Estudamos a dinâmica dos excitons nestas ilhas através da dependência com a temperatura dos processos de recombinação radiativa e recombinação não-radiativa, levando em consideração também o processo de transferência excitônica entre ilhas [2-8].

Discutiremos um modelo para analisar a dependência com a temperatura da intensidade integrada de fotoluminescência para cada uma das bandas de PL, bem como dos respectivos tempos de decaimento obtidos. Este modelo baseia-se num sistema de equações de taxa representando as densidades de excitons nas diferentes ilhas.¹

Para facilitar a compreensão do texto, apresentamos a seguir novamente o espectro de PL a 2 K da amostra investigada neste capítulo. Neste espectro, as bandas de PL relativas à recombinação das diferentes ilhas do poço quântico foram assinaladas por letras de a a e em ordem crescente de energia. No restante do texto, estas letras também representarão as ilhas correspondentes. Emissões em mais altas energias correspondem às ilhas mais finas.

¹Vamos, para não sobrecarregar o texto, em algumas situações usar o nome “exciton” mesmo quando a temperatura é suficientemente alta para que também haja portadores livres.

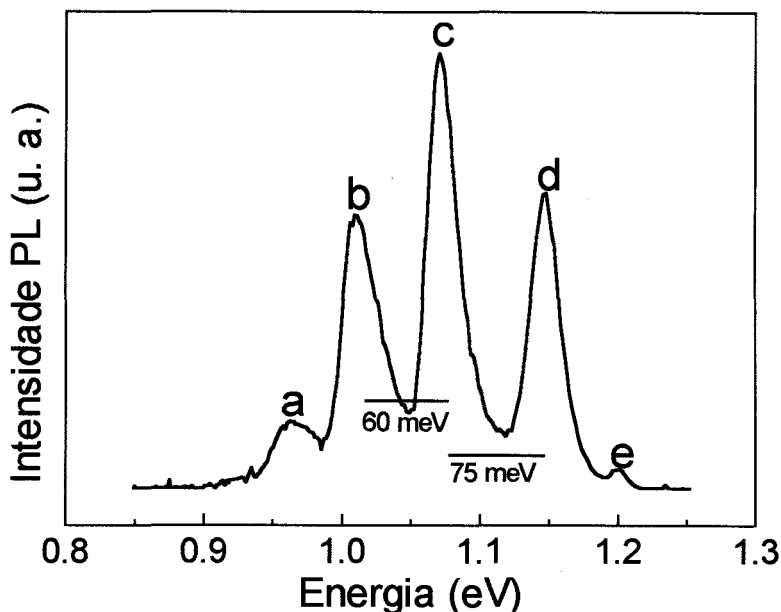


Fig. 4.1: Espectro de PL a 2 K para o poço quântico de InAs/InP crescido à temperatura de 500°C.

4.2 Localização de excitons

Conforme mencionado no capítulo 2, um procedimento usual para investigar o efeito da localização de excitons é a medida do *Stokes Shift* e da largura da linha de fotoluminescência². Na Fig. 4.2 apresentamos resultados experimentais obtidos para a amostra em estudo. A linha pontilhada corresponde ao espectro de PL e as linhas sólidas correspondem a espectros de PLE obtidos com energias de detecção correspondendo aos centros de três bandas diferentes do espectro de PL, a saber, bandas **b**, **c** e **d**. Estes espectros foram obtidos à temperatura de 2 K através de técnicas convencionais de PL e PLE. Como fonte de excitação utilizamos um laser de Ti:Safira cw (sintonizado

²Segundo o modelo proposto por Bastard e colaboradores, apresentado na seção 2.3, o alargamento da linha de PL é associado a uma distribuição para a energia de ligação dos excitons nos diferentes defeitos, enquanto que o *Stokes Shift* corresponde à posição média destes estados em relação à energia do exciton livre.



em 920 nm no caso das medidas de PL). Para a detecção da luminescência, usamos um detetor de germânio.

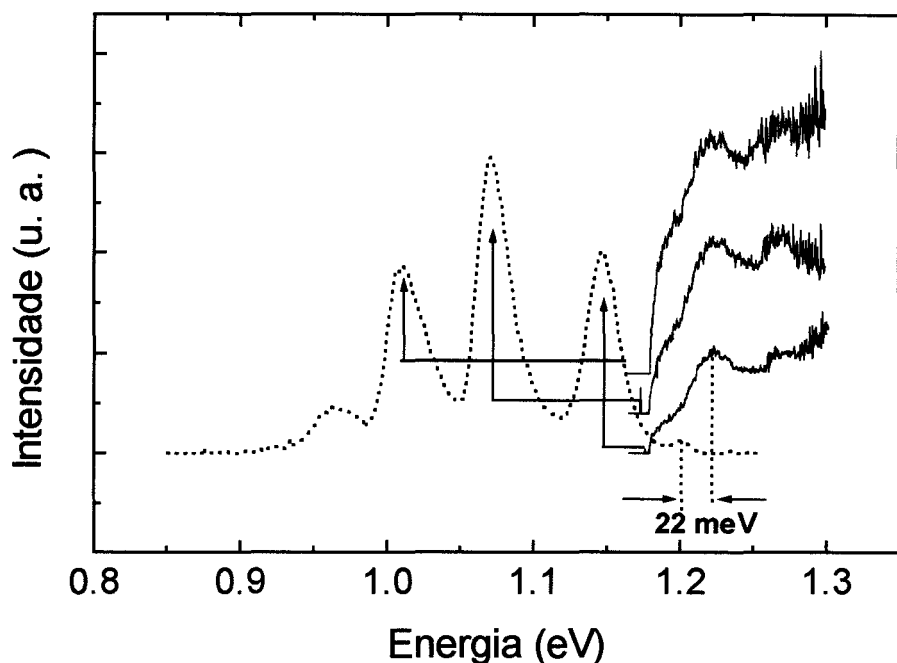


Fig 4.2: Espectros de PL e PLE obtidos a 2K para o poço quântico de InAs/InP crescido à temperatura de 500°C. As energias de detecção para os espectros de PLE estão indicadas por setas.

Observamos uma estrutura centrada em ~ 1.222 eV em todos os espectros de PLE apresentados acima. Atribuímos esta estrutura à absorção excitônica fundamental na ilha \mathbf{e}^3 . Isto corresponde a um *Stokes shift* de ~ 22 meV, conforme mostrado na Fig. 4.2. Este valor é relativamente grande se comparado com amostras de alta qualidade de GaAs/GaAlAs [9-12]. Este comportamento é esperado uma vez que a amostra analisada aqui apresenta características peculiares com relação à rugosidade das interfaces, incluindo efeitos de relaxação de tensão. O valor obtido experimentalmente é também maior que aqueles apresentados na Fig. 2.6 que mostra os resultados obtidos

³ Uma investigação do *Stokes shift* para as demais bandas de PL não foi possível devido à restrição no intervalo de sintonia do laser de Ti:Safira.

por Bastard *et al* [12] especificamente para o sistema de GaAs/GaAlAs. No entanto, podemos usar as conclusões principais deste modelo para interpretar qualitativamente nosso resultado. O modelo mostra que a energia de ligação do exciton em defeitos da interface aumenta quando a largura do poço diminui. Como a ilha **e** tem uma espessura estimada da ordem de duas monocamadas, espera-se uma energia de ligação do exciton substancialmente maior para este caso. O modelo de Bastard *et al* também prevê que o tamanho da largura mínima do defeito para que haja estados ligados diminui para poços mais finos. Ou seja, em poços mais finos deve existir mais defeitos que podem localizar excitons, o que é compatível com um maior alargamento da linha de emissão observado nesta amostra.

O segundo ponto importante na análise dos espectros de PLE é que a estrutura centrada em 1.222 eV aparece em todos os espectros obtidos com detecção em diferentes bandas de emissão. Este fato indica a existência de transferência de excitons entre diferentes ilhas do poço quântico, mesmo a 2 K. Não podemos, no entanto, concluir nada a respeito da eficiência deste processo, pois uma transferência mesmo pouco eficiente pode ser facilmente detectada em experimentos de fotoluminescência cw.

Uma outra evidência experimental de localização de excitons a baixas temperaturas é obtida a partir de resultados de magneto-óptica⁴. Nas Figs. 4.3 e 4.4 apresentamos os resultados obtidos para os desvios diamagnéticos das bandas de emissão das três ilhas principais, com campo magnético aplicado na direção de crescimento e para duas temperaturas diferentes. Nas medidas realizadas à temperatura de 6 K, os desvios apresentados pelas bandas são basicamente nulos até 10 T, chegando a um valor máximo em torno de 2 meV para 17 T. Quando aumentamos a temperatura, os desvios começam a ser não desprezíveis para campos magnéticos menores que 10 T, chegando a alcançar valores relativamente maiores quando aumentamos o campo até 17 T.

⁴ Este tipo de experimento será discutido com mais detalhes no próximo capítulo.

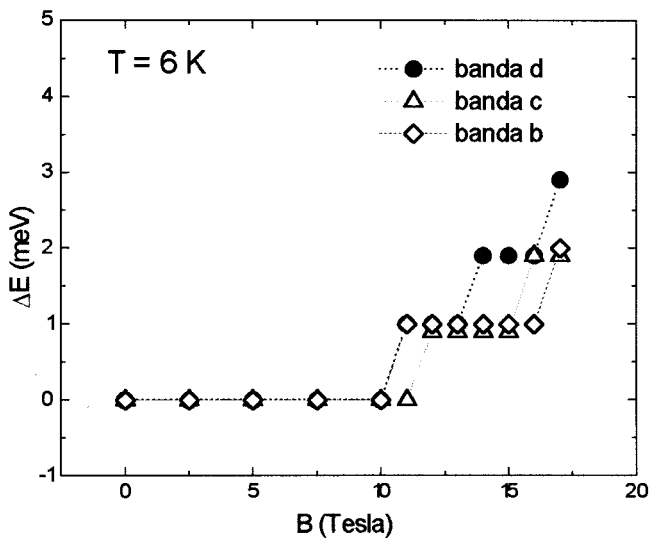


Fig. 4.3: Deslocamento das energias dos centros das bandas **b**, **c** e **d**, em relação ao espectro obtido a campo zero, em função da intensidade do campo magnético. Os espectros foram obtidos à temperatura de 6 K.

O resultado dos desvios diamagnéticos representa, no fundo, uma competição entre o confinamento eletrostático e o efeito de quantização de Landau. De uma maneira semiclássica podemos estimar esta competição comparando as dimensões típicas destes dois efeitos, ou seja, a extensão da função de onda do exciton e o diâmetro da órbita ciclotrônica. A dimensão das ilhas (macro-rugosidades) deve ser no mínimo maior que o diâmetro de Bohr do exciton (~ 200 Å), uma vez que o espectro de PL apresenta múltiplas linhas correspondendo às diversas ilhas. Rugosidades com dimensões menores (micro-rugosidades) também devem estar presentes nas interfaces, sendo responsáveis pela localização de excitons dentro de cada ilha. O diâmetro da órbita ciclotrônica será de ~ 200 Å para um campo magnético de ~ 7 T. A formação das órbitas de Landau para baixos campos (< 7 T) deve ser, portanto, fortemente inibida pela micro-rugosidade e possivelmente também pela macro-rugosidade. Para campos fortes (> 7 T), a formação de órbitas de Landau dentro das ilhas deve começar a se tornar possível, mas este efeito ainda deverá ser

fortemente inibido pela micro-rugosidade. Os pequenos desvios diamagnéticos observados a 6 K, mesmo para campos maiores que 7 T, podem ser interpretados como uma indicação de que a maior parte dos excitons deve estar localizada em micro-rugosidades. De maneira análoga, o aumento relativo dos desvios observados para campos maiores do que 7 T quando aumentamos a temperatura para 77 K, indica uma delocalização parcial dos excitons. Portanto, a temperatura de 77 K, que corresponde a uma energia térmica da ordem de 6 meV, deve ser suficiente para que uma população significativa de excitons vença as barreiras de potencial geradas pelas micro-rugosidades.

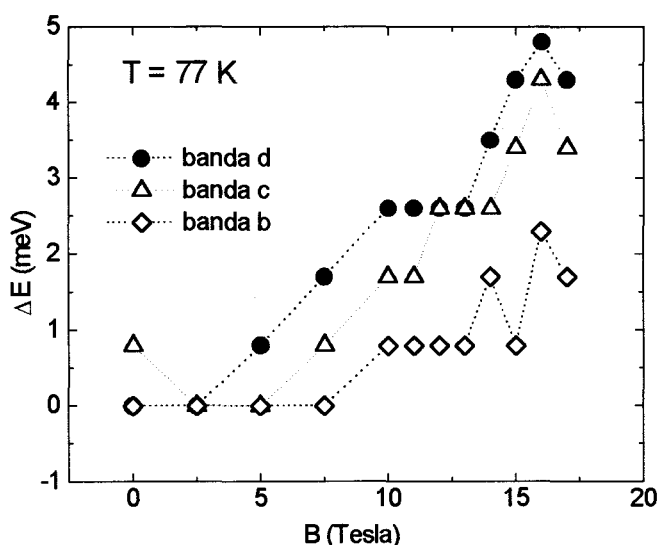


Fig. 4.4: Deslocamento das energias dos centros das bandas **b**, **c** e **d**, em relação ao espectro obtido a campo zero, em função da intensidade do campo magnético. Os espectros foram obtidos à temperatura de 77 K.

Resumindo, resultados de PL e PLE indicam que a baixas temperaturas excitons estão localizados em flutuações locais do potencial geradas por micro-rugosidades. Estas conclusões concordam com os resultados de magneto-luminescência. Adicionalmente, a dependência com a temperatura do efeito da quantização de Landau indica que o processo de delocalização dos excitons

pode ser ativado termicamente. Como uma ativação parcial pode ser observada para a energia térmica de 6 meV, é razoável esperar que este valor corresponda a uma fração apreciável do valor da energia de ativação. Resultados de PLE também indicam que as ilhas estão conectadas à temperatura de 2 K. Estes resultados, porém, não fornecem nenhuma informação sobre a eficiência do processo de transferência.

Para alcançarmos uma maior compreensão da dinâmica dos excitons nesta estrutura com ilhas, precisamos obter informações experimentais complementares. A abordagem que escolhemos para alcançar este objetivo foi realizar experimentos de fotoluminescência cw e resolvida no tempo, ambos em função da temperatura. Os processos envolvidos na dinâmica das populações dos excitons têm diferentes dependências com a temperatura [13-16]. A análise em conjunto dos resultados destas duas medidas para diferentes temperaturas possibilita resolver os diversos processos. Este será o tema das seções seguintes.

4.3 Experimentos em função da temperatura

Os experimentos de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT) foram feitos usando a técnica de soma de frequência ou *up-conversion* [17]. O princípio básico desta técnica consiste na mistura de frequência, em um cristal não-linear, entre a luminescência excitada por um pulso curto com um outro pulso de referência, síncrono com o pulso de excitação. A mistura não-linear resulta em um terceiro pulso, cuja frequência é a soma das frequências dos dois pulsos misturados, ou seja, $\omega_{PL} + \omega_R = \omega_S$, onde PL, R, e S referem-se respectivamente ao pulso de luminescência, pulso de referência e ao pulso gerado pela soma de frequências (*up-conversion*). Uma vez que a mistura de frequência somente ocorre quando o pulso de luminescência e o pulso de referência estão superpostos no cristal não-linear, a evolução temporal da

luminescência pode ser obtida variando-se o atraso do pulso de referência no cristal, em relação ao pulso de luminescência.

A soma de frequências somente é eficiente quando o vetor de onda do pulso correspondente à soma de frequência é igual à soma dos vetores de onda dos dois pulsos misturados, ou seja, $\vec{k}_{PL} + \vec{k}_R = \vec{k}_S$. Esta condição é conhecida por “casamento de fase”. O casamento de fase é em geral obtido compensando a dispersão do índice de refração com a birefringência do cristal não linear⁵.

As medidas de PLRT foram feitas utilizando dois lasers de corante *mode-locked* bombeados sincronamente por um laser de Nd:YAG *mode-locked* duplicado em frequência; um deles operando em 920 nm e o outro em 620 nm. O laser em 920 nm foi usado para excitar a amostra. A luminescência resultante ($\approx 1.1 \mu\text{m}$) foi então misturada em um cristal não-linear de Li:IO₃ com o laser em 620 nm. O sinal *up-converted* (ultra-violeta) foi então espectralmente separado por um espectrômetro e detectado por uma câmara CCD. Durante as medidas, a amostra esteve posicionada dentro de um criostato de fluxo contínuo de He com temperatura variável. Nestes experimentos, a temperatura da amostra foi variada desde 4 até 250 K. A montagem experimental utilizada em nossas medidas é ilustrada na Fig. 4.5.

Sintonizamos a excitação abaixo do *bandgap* do InP, em 920 nm, para restringir a geração de portadores apenas ao poço quântico. Para ambos os lasers de corante, a largura *Full Width Half Maximum* (FWHM) dos pulsos é de 5 ps com uma taxa de repetição de 76 MHz, o que corresponde a um intervalo de 13 ns entre dois pulsos. A resolução temporal do sistema utilizado é da ordem de 60 ps. Na Fig. 4.6 mostramos o traço de correlação-cruzada entre a luz do laser espalhada pela superfície da amostra (920 nm) e o feixe laser com atraso variável (620 nm). Esta correlação indica o grau de *jitter* entre os dois pulsos e nos dá a resolução temporal do sistema de *up-conversion*. A largura a meia

⁵ Se não houvesse dispersão, $n(\omega_S)$ seria igual a $n(\omega_{PL})$ e $n(\omega_R)$. Neste caso, a condição de casamento de fase seria automaticamente satisfeita. Uma forma de compensar a dispersão é, por exemplo, cortar o cristal birefringente de tal forma que o casamento de fase aconteça quando a frequência soma se propaga polarizada com uma componente na direção extraordinária e as duas frequências misturadas na direção ordinária. Este arranjo é conhecido na literatura como *phase matching type I*, e corresponde ao arranjo usado neste trabalho.

altura FWHM obtida para o traço de correlação cruzada é de aproximadamente 63 ps, como mostra a Fig. 4.6.

Para uma dada emissão, acompanhamos sua evolução temporal variando o atraso do pulso de referência em relação ao pulso de luminescência. Este atraso foi controlado variando-se a posição do estágio de translação que aparece na Fig. 4.5⁶. Obtivemos a evolução temporal para as principais bandas de PL em diferentes temperaturas dentro de uma janela de tempo de aproximadamente 600 ps. A janela de tempo é limitada pelo curso do estágio de translação.

Com relação às medidas de fotoluminescência com excitação contínua (PL cw), utilizamos um laser de Ti:safira sintonizado na mesma energia de excitação das medidas resolvidas no tempo (920 nm) para excitar a amostra. O sinal de PL foi espectralmente separado por um monocromador duplo de 1 m e então detectado por um detetor de Germânio. A temperatura da amostra foi variada desde 2 até 300 K.

⁶ Uma completa descrição sobre a técnica de *up-conversion* pode ser encontrada em um artigo de revisão escrito por J. Shah [17].

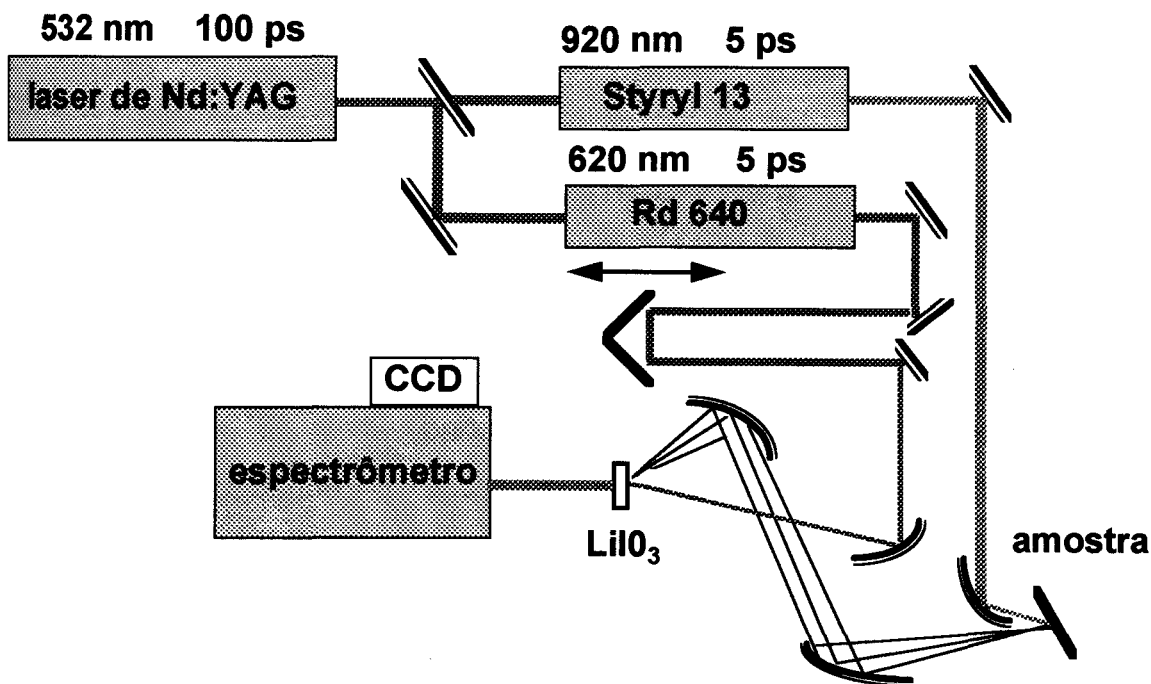


Fig. 4.5: Montagem experimental utilizada para medidas de *up-conversion*.

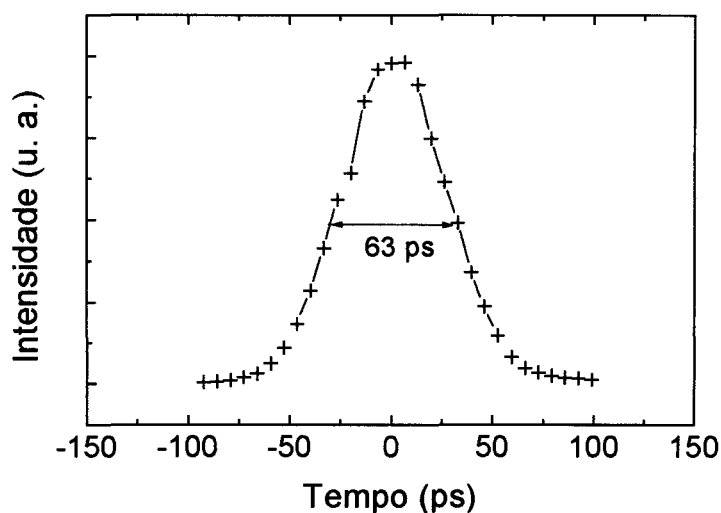


Fig. 4.6: Traço de correlação cruzada entre os pulsos de excitação da amostra e de referência.

4.4 Resultados experimentais

4.4.1 PL cw em função da temperatura

Na Fig. 4.7 apresentamos a evolução com a temperatura dos espectros de PL para a amostra que estamos investigando. Fica evidente nesta figura que as intensidades das várias bandas de PL variam de forma diferente com a temperatura, sugerindo diferentes dinâmicas para os excitons em diferentes ilhas. O *inset* mostra a variação com a temperatura das posições em energia dos centros das bandas de PL. Todas as linhas apresentam um comportamento típico de poço quântico, seguindo o comportamento do *bandgap* do material com a temperatura [18].

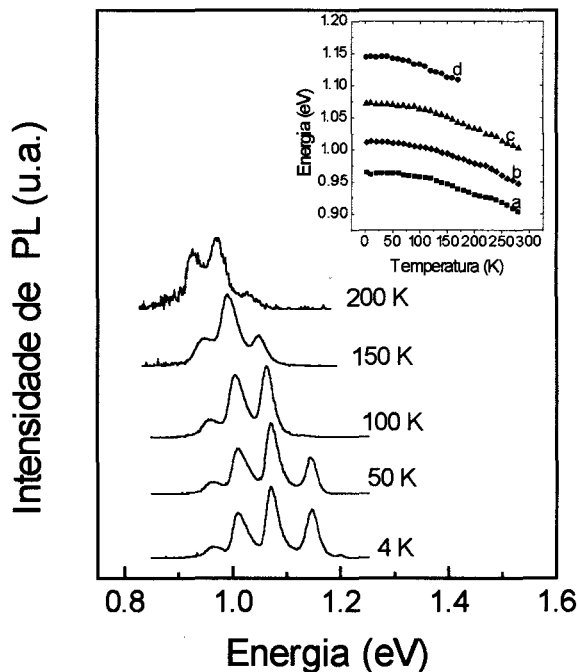


Fig. 4.7: Espectros de PL para o poço quântico de InAs/InP obtidos em diferentes temperaturas.

A Fig. 4.8 mostra a dependência com a temperatura da intensidade de fotoluminescência integrada para as quatro principais bandas de emissão. Observamos uma diminuição da intensidade de PL com o aumento da temperatura para todas as linhas de emissão. De modo geral, este efeito indica a dominância de processos não-radiativos a altas temperaturas. Entretanto, é evidente que a queda da intensidade de PL não ocorre à mesma temperatura para as diferentes ilhas. Quanto mais espessa for a ilha, maior a temperatura onde a intensidade de PL (I_{PL}) começa a diminuir.

Além disso, observamos que I_{PL} , para as bandas de menor energia, tende a aumentar ligeiramente com a temperatura antes de começar a diminuir. Este efeito é tanto mais evidente quanto mais baixa a energia de emissão. De maneira qualitativa, podemos considerar que, mesmo desconhecendo a função que a descreva, a eficiência radiativa sempre diminui com a temperatura. É também razoável considerar que a foto-geração⁷ de excitons nas ilhas seja aproximadamente independente da temperatura. No caso de poços quânticos simples, para os quais a intensidade de PL seja proporcional ao produto da geração de portadores pela eficiência radiativa, o comportamento esperado para I_{PL} seria, então, sempre diminuir com a temperatura. A observação destes ligeiros aumentos de I_{PL} com a temperatura indica um aumento da população de excitons, especialmente nas ilhas mais espessas. Isto só pode ser explicado por um processo adicional de geração de portadores nestas ilhas, possivelmente devido à transferência de excitons originados nas ilhas mais estreitas.

⁷ A excitação é feita abaixo do *bandgap* do InP, de forma que os excitons só são gerados dentro do poço. Isto exclui os processos de captura de portadores pelos poços, que devem depender da temperatura.

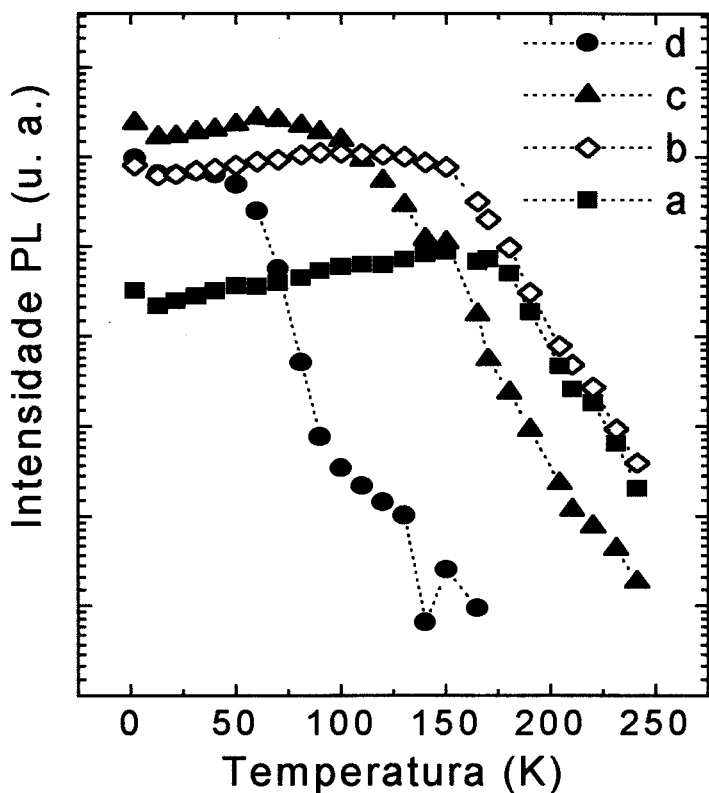


Fig. 4.8: Intensidade integrada de fotoluminescência para as quatro principais bandas de emissão.

Embora a análise apenas qualitativa da dependência com a temperatura das intensidades de PL cw indique a transferência de excitons entre as ilhas, este resultado sozinho não proporciona um bom entendimento da dinâmica dos portadores nas ilhas. Uma análise dos tempos relacionados aos processos de relaxação é fundamental para entendermos melhor a dinâmica neste sistema. Para isso, neste trabalho, combinamos resultados cw e resolvidos no tempo.

4.4.2 PLRT em função da temperatura

As Figs. 4.9 e 4.10 mostram as curvas de decaimento das intensidades de luminescência obtidas para as bandas **d** e **c**, respectivamente. Cada uma destas curvas foi obtida ponto a ponto variando-se o atraso do pulso de referência em relação à emissão da amostra. Para cada atraso detectamos o espectro de PL *up-converted* correspondente a uma determinada banda. Nas curvas de decaimento para uma dada banda de PL, cada ponto corresponde à intensidade integrada de PL desta banda para um dado atraso.

Como mostram as Figs. 4.9 e 4.10, os dados experimentais podem ser razoavelmente descritos por decaimentos mono-exponenciais dentro da janela de tempo em que realizamos as medidas. Note que as escalas nos eixos das ordenadas são logarítmicas. Considerando então decaimentos mono-exponenciais, $I_{PL} = I_0 \exp(-t/\tau)$, fizemos ajustes dos dados experimentais para extrairmos as constantes de tempo τ para o decaimento de cada uma das bandas de PL. Gostaríamos de ressaltar que esta constante representa o tempo de decaimento de toda uma banda de PL, ou seja, corresponde a um tempo médio dos decaimentos das componentes espectrais dentro da banda.

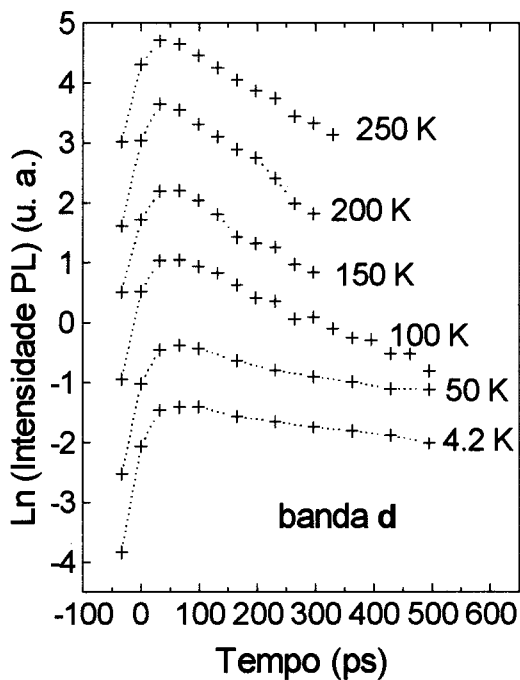


Fig. 4.9

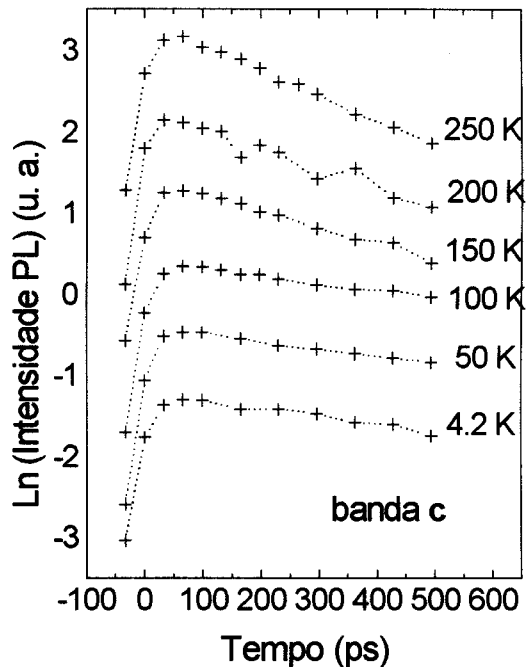


Fig. 4.10

Fig. 4.9 (4.10): Evolução temporal das intensidades de PL para a banda **d** (banda **c**) após excitação pulsada. As várias curvas referem-se a diferentes temperaturas. O tempo zero corresponde à situação de atraso zero e foi obtido encontrando-se a posição do estágio de translação que corresponde ao máximo sinal na curva de correlação cruzada.

A Fig. 4.11 mostra o comportamento dos tempos de decaimento τ em função da temperatura para as bandas **b**, **c** e **d**. As constantes de tempo para a banda **a** não aparecem nesta figura porque a razão sinal-ruído para esta banda é muito pequena, impossibilitando a obtenção de valores confiáveis para estes tempos. Pelo mesmo motivo, não foi possível obtermos os tempos de decaimento para a banda **d** a temperaturas maiores que 150K.

Observamos na Fig. 4.11 que a dependência com a temperatura dos tempos de decaimento difere bastante de uma banda para outra. Como estas bandas estão associadas a ilhas com espessuras substancialmente diferentes, uma análise do comportamento dos processos de relaxação para cada uma das bandas deve ser feita individualmente. Em princípio, os tempos de relaxação envolvidos não são os mesmos quando comparamos uma ilha com outra, especialmente devido a grande variação relativa na espessura do poço quântico. Este será o assunto da próxima seção.

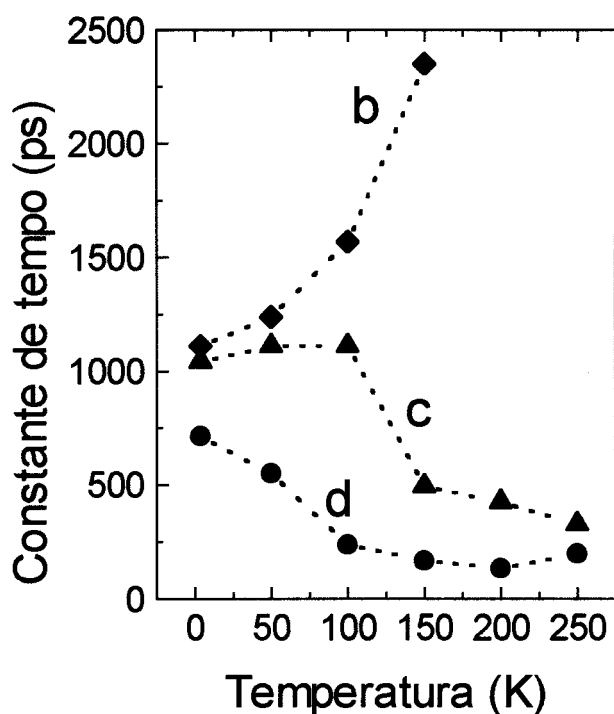


Fig. 4.11: Valores obtidos para as constantes de tempo de decaimento da luminescência em função da temperatura para as bandas **b**, **c** e **d**. Estes valores foram obtidos considerando decaimento mono-exponencial para as bandas de PL.

4.5 Modelo

Nesta seção analisaremos os resultados apresentados na seção 4.4 usando um sistema de equações de taxa que descreve a evolução temporal das populações de excitons/portadores nas diferentes ilhas do poço quântico. Consideraremos a contribuição dos seguintes processos de relaxação para o decaimento de uma banda de emissão: recombinação radiativa, recombinação não-radiativa e transferência de excitons entre ilhas. Nosso modelo está baseado nas seguintes hipóteses:

- *termalização instantânea com a rede.* Uma vez que o tempo de termalização com a rede (excitons no estado fundamental para baixas temperaturas) é muito menor [4] que os tempos de decaimento de PL medidos, podemos considerá-lo desprezível em nossas análises.

- *transferência de excitons somente das ilhas mais finas para as mais espessas.* Esta transferência é energeticamente favorável. Dado que a separação em energia para duas bandas adjacentes é da ordem de 70 meV, o efeito inverso de ocupação térmica das bandas de maior energia é relativamente pequeno, sendo portanto desprezado no nosso modelo.

- *fotogeração de excitons independente da largura do poço e da temperatura.* Uma vez que a energia de excitação (1.35 eV) está abaixo da energia do *bandgap* do InP, pares elétron-buraco são gerados apenas no poço de InAs. Consequentemente a absorção não depende significativamente nem da largura do poço, nem da temperatura. O número de excitons/portadores fotogerados em uma dada ilha é considerado então proporcional apenas à densidade de área desta ilha.

- *banda de PL descrita por um único conjunto de parâmetros.* Não estamos resolvendo a dinâmica interna de uma banda de PL. Os processos de decaimento são parametrizados de forma a corresponder a uma média para as diferentes componentes espectrais dentro de cada banda.

A Fig. 4.12 ilustra esquematicamente os processos de relaxação considerados no nosso modelo para a dinâmica dos excitons nas ilhas de InAs. Escolhemos uma representação apropriada para ilustrar os processos de transferência entre as ilhas. Lembramos, porém, que a distribuição das ilhas é aleatória, de forma que uma dada ilha pode ter fronteiras com quaisquer outras.

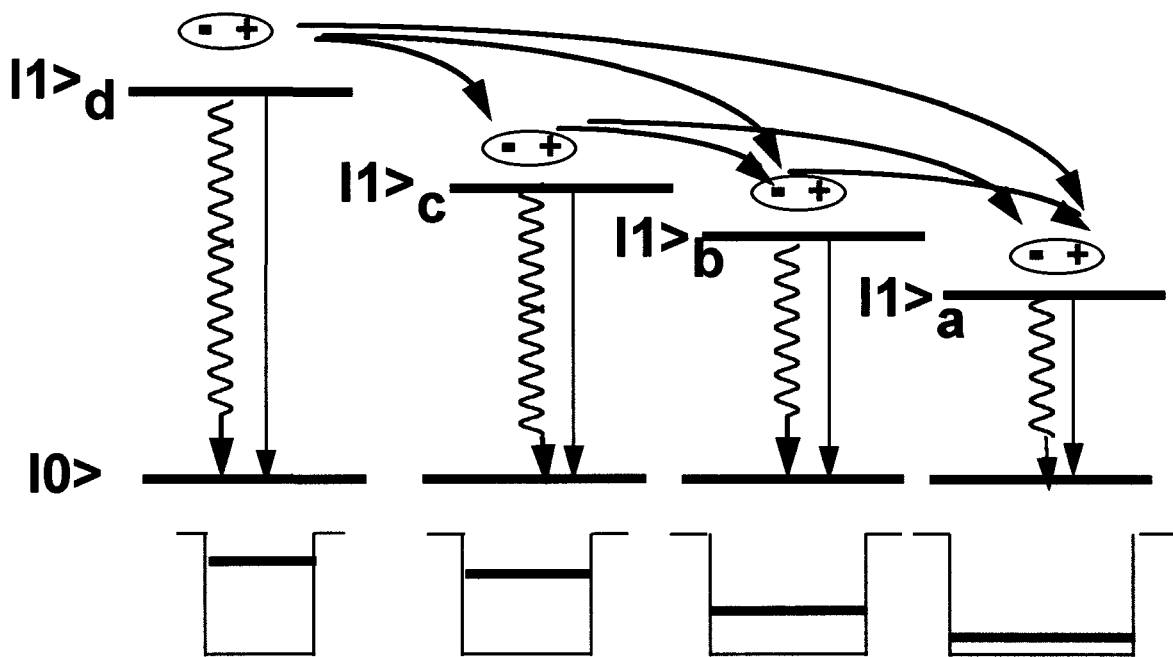


Fig. 4.12: Processos de relaxação de excitons nas ilhas. As setas verticais representam os processos de recombinação radiativa ($\sim\sim>$) e não-radiativa (\rightarrow).

A contribuição da ilha e para a dinâmica das outras ilhas foi desprezada porque estimamos que sua densidade de área é mais que uma ordem de grandeza menor que a das outras. As densidades de área das ilhas foram estimadas usando os resultados experimentais de PLRT a baixas temperaturas. Dentro do nosso modelo, a intensidade de luminescência integrada sobre toda uma banda de PL imediatamente após o pulso de excitação deve ser proporcional à densidade de excitons foto gerados na ilha correspondente. A

constante de proporcionalidade é dada pela taxa de recombinação radiativa. Nós assumimos que, a baixas temperaturas, esta taxa tem aproximadamente o mesmo valor para todas as ilhas ⁸. Portanto, podemos estimar a distribuição de área das ilhas diretamente pela intensidade integrada de PL imediatamente após a excitação. Os resultados levam às seguintes razões de proporcionalidade para as densidades areais: **d: c: b: a = 10: 7: 3: 1**.

4.5.1. Equações de taxa

Levando em conta o modelo descrito acima, escrevemos as equações de taxa para as quatro principais bandas de PL como:

$$\frac{dN_d}{dt} = r_d G(t) - N_d \left(\frac{1}{\tau_{rd}} + \frac{1}{\tau_{nrd}} + \frac{1}{\tau_{td}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{dN_c}{dt} = r_c G(t) - N_c \left(\frac{1}{\tau_{rc}} + \frac{1}{\tau_{nrc}} + \frac{(r_{b/dba} + r_{a/dba})}{\tau_{tc}} \right) + \frac{N_d}{\tau_{td}} r_{c/cba} \quad (2)$$

$$\frac{dN_b}{dt} = r_b G(t) - N_b \left(\frac{1}{\tau_{rb}} + \frac{1}{\tau_{nrb}} + \frac{r_{a/dca}}{\tau_{tb}} \right) + \frac{N_d}{\tau_{td}} r_{b/cba} + \frac{N_c}{\tau_{tc}} r_{b/dba} \quad (3)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = r_a G(t) - N_a \left(\frac{1}{\tau_{ra}} + \frac{1}{\tau_{nra}} \right) + \frac{N_d}{\tau_{td}} r_{a/cba} + \frac{N_c}{\tau_{tc}} r_{a/dba} + \frac{N_b}{\tau_{tb}} r_{a/dca} \quad (4)$$

onde N_i ($i = a, b, c, d$) é a densidade de excitons da i -ésima ilha; $G(t)$ é a taxa de geração de excitons por fotoexcitação e r_i é a porcentagem da área total

⁸ Conforme discussão na subseção 4.5.2, o tempo de decaimento radiativo a baixas temperaturas é dominado por excitons localizados. Estudos anteriores mostram que este tempo de decaimento não depende significativamente da largura do poço quântico, por exemplo, ref.14

excitada que corresponde a i -ésima ilha (densidade areal da i -ésima ilha). O fator de peso, $r_{i/jk}$, corresponde à densidade areal da ilha i em relação à densidade integrada das ilhas i , j e k ($r_{i/jk} = r_i / (r_i + r_j + r_k)$). As constantes τ_{ri} e τ_{nri} correspondem, respectivamente, aos tempos de recombinação radiativa e não-radiativa. A taxa de transferência da i -ésima para a j -ésima ilha é proporcional a r_{ijkd} , com i , j , k , l representando as quatro diferentes ilhas. A constante de proporcionalidade característica para este processo é τ_{ti} .

No nosso modelo, excitons gerados na ilha d podem então ser transferidos para todas as possíveis ilhas vizinhas com um tempo de transferência característico, τ_{td} . Por outro lado, nenhuma ilha vizinha pode transferir excitons para a ilha d . Para uma taxa de fotogeração constante, que é o caso do experimento com excitação cw, a solução estacionária da equação de taxa para a ilha d ($dN_d/dt = 0$) resulta em uma densidade de excitons expressa por:

$$N_d = r_d G \tau_d \quad (5)$$

onde $1/\tau_d$ corresponde à taxa total de perdas da ilha d , incluindo perdas radiativas e não-radiativas, i. e. ,

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau_{rd}} + \frac{1}{\tau_{nrd}} + \frac{1}{\tau_{td}} \quad (6)$$

Com relação à ilha c , a taxa de geração de excitons tem um termo adicional ($g_{d \rightarrow c}$) que corresponde aos excitons vindos da ilha d . A solução estacionária pode então ser escrita como:

$$N_c = r_c G (1 + g_{d \rightarrow c}) \tau_c \quad (7)$$

com a taxa total de perdas da ilha **c** dada por:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{rc}} + \frac{1}{\tau_{nrc}} + \frac{(r_{b/dba} + r_{a/dba})}{\tau_{tc}} \quad (8)$$

onde o terceiro termo representa as taxas de transferência para as ilhas de menor energia. Note que na equação correspondente para a ilha **d**, Eq. (6), o termo entre parênteses é igual a 1, uma vez que esta é a ilha de maior energia e portanto pode transferir excitons para qualquer outra.

A geração de excitons na ilha **b** inclui os processos de transferência a partir das ilhas **d** e **c**, resultando na seguinte solução estacionária:

$$N_b = r_b G[(1 + g_{d \rightarrow c})(1 + g_{c \rightarrow b})] \tau_b \quad (9)$$

com

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{rb}} + \frac{1}{\tau_{nrb}} + \frac{r_{a/dca}}{\tau_{tb}} \quad (10)$$

Finalmente, uma vez que a banda de emissão de menor energia corresponde à ilha **a** (ilha mais espessa), esta pode receber excitons de todas as outras três ilhas e não pode perdê-los para nenhuma delas. Então, a densidade de excitons na ilha **a** é dada por:

$$N_a = r_a G[(1 + g_{d \rightarrow c})(1 + g_{c \rightarrow b})(1 + g_{b \rightarrow a})] \tau_a \quad (11)$$

com

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{1}{\tau_{ra}} + \frac{1}{\tau_{nra}} \quad (12)$$

Nas equações acima, o termo $g_{i \rightarrow j}$ relacionado com a transferência da ilha i para a ilha j é dado de forma geral por:

$$g_{i \rightarrow j} = \frac{r_{i/jkl}}{1 + \frac{\tau_{ti}}{\tau_{ri}} + \frac{\tau_{ti}}{\tau_{nri}}} \quad (13)$$

Por outro lado, as medidas de fotoluminescência resolvidas no tempo foram realizadas utilizando-se pulsos de excitação com duração de 5 ps FWHM. Uma vez que este tempo é muito mais curto que os tempos de decaimento das bandas de PL medidos (Fig. 4.11), consideramos que a taxa de geração de excitons pelos pulsos de excitação, $G(t)$, é descrita por uma função delta. Neste caso, as soluções transientes das equações de taxa para as ilhas **d** e **c** após o pulso são dadas por:

$$N_d(t) = N_d(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_d}\right) \quad (14)$$

$$N_c(t) = [N_c(0) + N_d(0)A] \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) - N_d(0)A \exp\left(\frac{-t}{\tau_d}\right) \quad (15)$$

onde $N_i(0)$ é a densidade de excitons gerados pelo pulso de excitação na i -ésima ilha e a constante A é dada por:

$$A = \frac{r_{c/ba}}{\tau_{td} \left(\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_c} \right)} \quad (16)$$

As soluções transientes para as ilhas correspondentes às bandas de menor energia (**b** e **a**) podem ser obtidas de maneira análoga. Não as apresentamos aqui porque não serão utilizadas na nossa análise.

4.5.2 Ilha **d**: dependência com a temperatura dos processos de relaxação

Na discussão que segue, analisaremos a dependência com a temperatura dos processos de decaimento para a ilha **d**. Lembrando que no nosso modelo a geração de excitons por foto-excitação, G , não depende da temperatura; e que a intensidade de fotoluminescência integrada sobre toda a banda **d**, I_{PLd} , é proporcional a N_d/τ_{rd} , segue da Eq. (5) que a dependência com a temperatura de I_{PLd} pode ser escrita como:

$$I_{PLd}(T) = I_0 \frac{\tau_d(T)}{\tau_{rd}(T)} = I_0 \eta_d(T) \quad (17)$$

onde $\eta_d(T)$ corresponde à eficiência radiativa à temperatura T e a constante I_0 é proporcional à taxa de geração de excitons nesta ilha ($I_0 \propto r_d G$). Podemos expressar esta constante como uma função da eficiência radiativa à temperatura do Hélio-líquido, i. e.,

$$I_0 = \frac{I_{PLd}(T = 4K)}{\eta_d(T = 4K)} \quad (18)$$

Nós ressaltamos aqui que, no nosso modelo, o decaimento da banda **d** é expresso como uma única exponencial (eq. 14). Portanto, as constantes de

tempo apresentadas na Fig. 4.11 para esta banda, podem ser diretamente interpretadas como τ_d ⁹.

Segue diretamente da Eq. (17) que o tempo de recombinação radiativa pode ser obtido combinando dois resultados experimentais:

$$\tau_{rd}(T) = I_0 \frac{\tau_d(T)}{I_{PLd}(T)} \quad (19)$$

Utilizando os valores experimentais obtidos para $I_{PLd}(T)$ e $\tau_d(T)$ apresentados nas Figs. 4.8 e 4.11 respectivamente, obtivemos o tempo de recombinação radiativa τ_{rd} para as diferentes temperaturas em função da eficiência radiativa a 4 K ($\eta_d(T=4K)$). Na Fig. 4.13 mostramos os resultados obtidos para $\tau_{rd}(T)$ considerando diferentes valores para $\eta_d(T=4K)$, a saber, 0.1, 0.5 e 0.9.

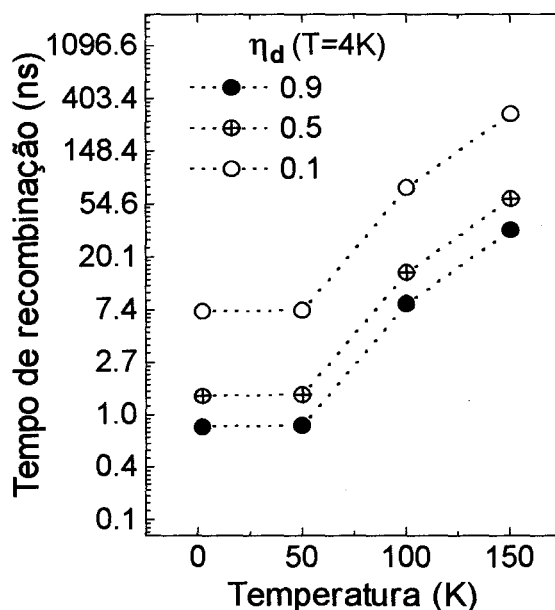


Fig. 4.13: Tempos de recombinação radiativa para a ilha **d** em função da temperatura para diferentes valores da eficiência radiativa a 4 K.

⁹ Desconvolução numérica dos dados experimentais obtidos para o decaimento das bandas de emissão não foi necessária, uma vez que os tempos de decaimento da luminescência medidos são muito maiores que a resolução temporal de nosso sistema experimental (~60ps).

Observamos na Fig. 4.13 que o comportamento de τ_{rd} com a temperatura não muda para os diferentes valores da eficiência considerados. As curvas diferem apenas por um fator de escala, sendo deslocadas para maiores tempos quanto menor a eficiência radiativa, como esperado. Os resultados apresentados nesta figura mostram que o tempo de recombinação radiativa é aproximadamente constante até 50 K, aumentando com a temperatura para temperaturas maiores.

Para interpretar estes resultados precisamos discutir o comportamento esperado [13-15,19-21] para os tempos de recombinação radiativa para excitons localizados e para excitons livres. Um trabalho bastante usado como referência no estudo deste problema foi proposto por Feldmann *et al* [14]. Neste modelo, um exciton livre tem a taxa de decaimento radiativo limitada pela extensão que este pode propagar-se antes de perder a coerência por uma colisão. Considerando que as colisões são dominadas por fonons acústicos, obtém-se então uma dependência linear do tempo de decaimento para o exciton livre com a temperatura. Neste modelo, fica implícito que enquanto a função de onda do exciton estiver localizada pela atração a um defeito em uma escala menor do que o comprimento de coerência, seu tempo de recombinação radiativa deve ser independente da temperatura. Atribuímos, portanto, a mudança no comportamento de $\tau_{rd}(T)$ em torno de 50 K, a um aumento da razão excitons livres/localizados devido à ativação térmica.

Além disso, os nossos dados mostram claramente um aumento de τ_{rd} com a temperatura mais forte do que linear a partir de 50 K. Vários trabalhos na área também obtêm este tipo de dependência [13,19]. Isto na verdade, não representa uma inconsistência com o modelo de Feldmann *et al*, que se aplica apenas para excitons livres. Na análise de resultados experimentais devemos sempre considerar, no entanto, um tempo efetivo, ponderado pela população de excitons livres, excitons localizados e também portadores livres. Espera-se que o tempo de recombinação radiativa de portadores livres seja maior do que o de excitons livres [19]. À medida que a temperatura cresce, temos um aumento na

fração de portadores livres. Este aumento na razão portadores livres/excitons deve resultar, portanto, num aumento mais do que linear com a temperatura da taxa de recombinação efetiva ponderada.

Uma vez que ambos os processos, recombinação não-radiativa e transferência de excitons para outras ilhas, resultam em um mesmo efeito, i. e., perdas dos portadores foto gerados da ilha **d** com emissão não-radiativa, não podemos separar suas contribuições relativas. Definimos então um tempo característico para representar estas perdas, $\tau_{effd}(T)$, como:

$$\frac{1}{\tau_{effd}} = \frac{1}{\tau_{td}} + \frac{1}{\tau_{nrd}} \quad (20)$$

Este tempo característico pode também ser determinado a partir dos resultados experimentais para $I_{PLd}(T)$ e $\tau_d(T)$. Segue das Eqs. (6) e (17) que:

$$\tau_{effd}(T) = \frac{\tau_d(T)}{\left(1 - \frac{I_{PLd}(T)}{I_0}\right)} \quad (21)$$

Na Fig. 4.14 são mostrados os resultados obtidos para $\tau_{effd}(T)$ para diferentes eficiências radiativas a 4 K. Observamos que neste caso, ao contrário de $\tau_{rd}(T)$, a dependência com a temperatura de $\tau_{effd}(T)$ muda significativamente para diferentes valores da eficiência, particularmente na região de temperatura até 50 K.

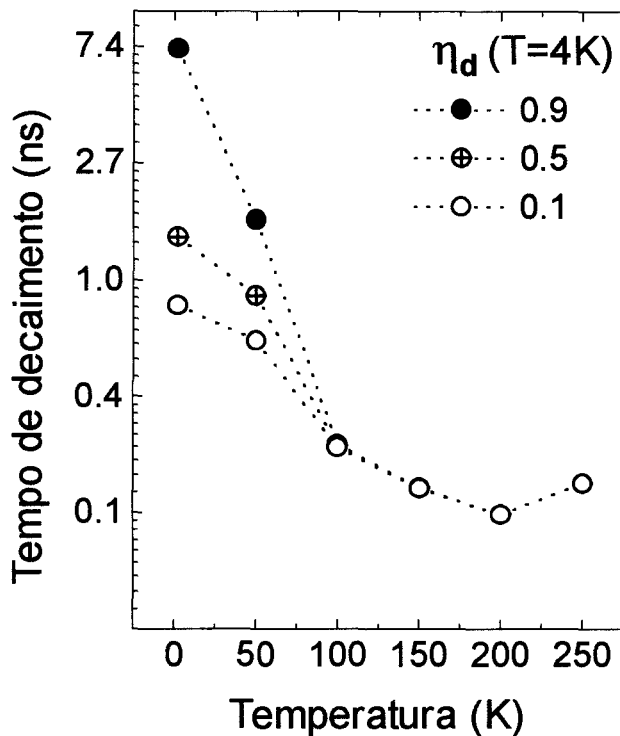


Fig. 4.14: Tempo de decaimento não-radiativo efetivo para a ilha **d**, τ_{effd} , para diferentes valores da eficiência radiativa a 4 K.

Para analisarmos quantitativamente este resultado, consideramos que a taxa efetiva de perdas não-radiativas, $1/\tau_{\text{effd}}$, pode ser constituída de duas componentes: um termo independente da temperatura e um termo compreendendo uma ativação térmica E_a , i. e.,

$$\frac{1}{\tau_{\text{effd}}(T)} = R_1 + R_2 \exp(-E_a / KT) \quad (22)$$

onde as taxas R_1 e R_2 são constantes.

Fizemos, então, ajustes das curvas experimentais obtidas para τ_{effd} usando a Eq.(22) acima. A Tabela 4.1 mostra os parâmetros resultantes dos ajustes para os três valores considerados para a eficiência a 4 K. Note que os

valores obtidos para a energia de ativação não variam significativamente para as diferentes escolhas da eficiência, sendo da ordem de 17 meV.

Tabela 4.1: Parâmetros ajustados para a ilha **d** assumindo diferentes valores para a eficiência radiativa a 4 K.

$\eta_d(T = 4\text{ K})$	$R_1(ns^{-1})$	$R_2(ns^{-1})$	$E_a(meV)$
0.1	1.24	17.3	15.7
0.5	0.69	22.4	16.8
0.9	0.14	28.6	17.8

Como mencionamos antes, a dependência com a temperatura do tempo de recombinação radiativa sugere que existe um aumento na proporção de excitons livres com a temperatura. Nossos resultados indicam que, a baixas temperaturas, o processo de recombinação radiativa é dominado por excitons localizados. A origem desta localização deve-se provavelmente a flutuações locais do potencial geradas pelas micro-rugosidades. A Eq.(22) usada para ajustar os dados assume explicitamente um processo termicamente ativado, o qual, por consistência, atribuímos à delocalização de excitons. Portanto, interpretamos E_a como a energia efetiva que os excitons localizados têm que vencer para recuperar sua mobilidade usual, restrita pelas micro-rugosidades. Quando a energia térmica é suficientemente alta, excitons localizados podem vencer esta barreira de potencial e tornar-se móveis. Uma vez que o exciton torna-se livre, ele pode atingir interfaces entre ilhas vizinhas e então ser transferido ou recombinar não-radiativamente em centros de recombinação nestas interfaces. Isto significa que a perda ativada termicamente, i. e., o segundo termo da Eq. (22), pode compreender ambos os efeitos: recombinação não-radiativa e transferência de excitons entre ilhas. Da mesma forma, o primeiro termo desta equação também pode conter as contribuições dos dois processos. Porém, como a baixas temperaturas dominam excitons localizados,

espera-se que a transferência seja pequena a baixas temperaturas. Consequentemente, o termo constante da Eq. (22) deve refletir basicamente uma taxa de recombinação não-radiativa constante. Como podemos ver na Tabela 4.1, esta taxa depende fortemente da eficiência radiativa a baixas temperaturas.

Podemos escrever, então, a taxa total de transferência de excitons a partir da ilha **d** como:

$$\frac{1}{\tau_{td}} = F \times R_2 \exp(-E_a / KT) \tag{23}$$

onde F representa a fração de excitons termicamente ativados que sofrem transferência para as outras ilhas.

A análise dos processos de decaimento para a ilha **d**, não nos fornece informação sobre o valor de F. Esta informação sobre a contribuição relativa dos processos de recombinação não-radiativa e transferência para os excitons delocalizados, pode entretanto ser obtida, analisando os dados para a ilha **c**. Esta análise será o assunto da próxima subseção.

4.5.3 Ilha **c**: dependência com a temperatura dos processos de relaxação

A equação de taxa para a densidade de excitons na ilha **c** (Eq.(2)) é análoga àquela da ilha **d** (Eq.(1)), porém com um termo adicional que corresponde à taxa de transferência de excitons da ilha **d** para a **c**. Esta taxa de transferência aparece ponderada pela densidade de área da ilha **c** em relação às ilhas **b** e **a**. O termo adicional resulta em uma exponencial extra, negativa, para o decaimento de PL da ilha **c**, conforme Eq. (14). O efeito da

transferência da ilha **d** para a ilha **c** é, portanto, parcialmente cancelar a taxa de decaimento na ilha **c**.

A análise quantitativa dos processos envolvidos no decaimento de excitons na ilha **c** é bem mais complexa do que a equivalente apresentada para a ilha **d**. Isto porque esta análise depende não só dos parâmetros da ilha **c**, mas também da descrição da dinâmica dos excitons na ilha **d**. Fizemos esta análise ajustando a Eq. (14) às curvas de decaimento de PL da ilha **c** apresentadas na Fig. 10. Este procedimento foi feito utilizando os parâmetros obtidos para a ilha **d** na seção anterior e utilizando dois parâmetros de ajuste: τ_c e F . O parâmetro F definido na seção anterior representa a fração de excitons ligados que após tornarem-se móveis são efetivamente transferidos para ilhas vizinhas. O parâmetro τ_c , dado pela Eq. (8), corresponde à taxa de perda total para a ilha **c**, incluindo recombinação radiativa, recombinação não-radiativa e transferência para as ilhas de menor energia.

Realizamos uma série de ajustes para valores distintos de F e mantendo τ_c como parâmetro de ajuste. Utilizando como julgamento os valores obtidos para o desvio quadrático médio, concluímos que os ajustes obtidos podem ser considerados bons para F variando no intervalo de 0 a 30%. No caso limite em que o parâmetro F é nulo, ou seja, quando não ocorre transferência da ilha **d** para a ilha **c**, as equações para a dinâmica na ilha **c** tornam-se iguais as da ilha **d**, resultando também em um decaimento mono-exponencial. Neste caso, τ_c é dado diretamente pelos tempos de decaimento de PL apresentados na Fig. 4.11. Por outro lado, no caso em que esta fração é diferente de zero, o termo de ganho relacionado com o processo de transferência resulta no decaimento com duas exponenciais da Eq. (14). Na Fig. 4.15 são apresentados os valores obtidos para τ_c , considerando os dois casos limites para a transferência: $F=0\%$ e $F=30\%$.

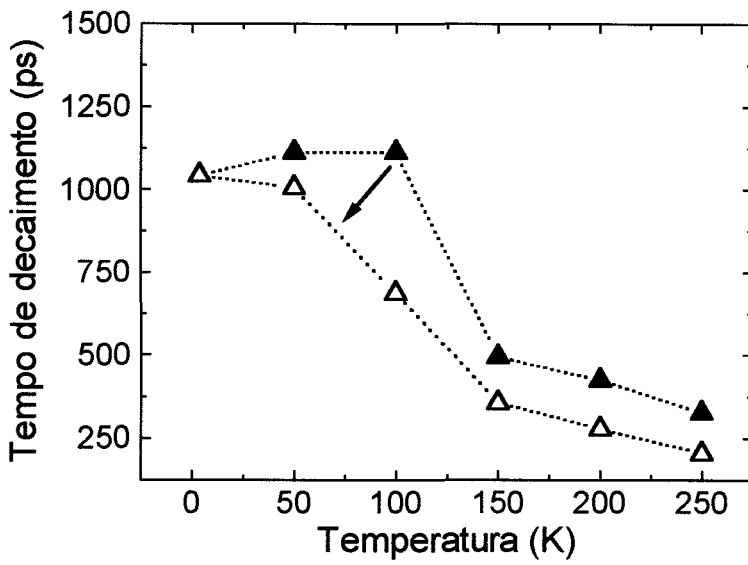


Fig. 4.15: Tempos de decaimento τ_c em função da temperatura obtidos para $F=0\%$ (▲) e $F=30\%$ (△).

Vemos na Fig. 4.15 que o comportamento de τ_c é sensível à transferência de excitons da ilha **d** para a ilha **c**. No caso limite em que $F=30\%$, o comportamento de τ_c torna-se mais similar ao comportamento de τ_d , apresentado na Fig. 4.11. Este efeito é uma indicação de que o atraso observado no decaimento de PL com a temperatura da banda **c** em relação à banda **d**, pode ser devido à transferência. Além disso, como veremos a seguir, os valores obtidos para a energia de ativação são bastante sensíveis ao parâmetro F .

A dependência com a temperatura para a intensidade integrada de PL para a banda **c** pode ser obtida a partir da Eq. (7), a qual resulta em uma expressão similar à Eq.(16) para a ilha **d**. O termo adicional relativo à transferência de excitons da ilha **d** implica, entretanto, em uma taxa de geração de excitons dependente da temperatura. I. e.,

$$I_{PLc}(T) = I_0(1 + g_{d \rightarrow c}(T)) \frac{\tau_c(T)}{\tau_{rc}(T)} \quad (23)$$

onde I_0 é proporcional a $r_c G$; e $(\tau_c(T)/\tau_{rc}(T))$ corresponde à eficiência radiativa à temperatura T . Podemos escrever a constante I_0 em função de parâmetros definidos a 4K:

$$I_0 = \frac{I_{PLc}(T = 4K)}{\eta_c(T = 4K)(1 + g_{d \rightarrow c}(T = 4K))} \quad (24)$$

De maneira análoga à análise feita na seção anterior para a ilha **d**, podemos escrever os tempos de recombinação radiativa (τ_{rc}) e de perda não-radiativa (τ_{effc}) em função de resultados experimentais, a partir das Eqs. (23) e (8):

$$\tau_{rc}(T) = I_0(1 + g_{d \rightarrow c}(T)) \frac{\tau_c(T)}{I_{PLc}(T)} \quad (25)$$

$$\tau_{effc}(T) = \frac{\tau_c(T)}{\left[1 - \frac{I_{PLc}(T)}{I_0(1 + g_{d \rightarrow c}(T))} \right]} \quad (26)$$

onde a taxa efetiva de perdas não-radiativas, que compreende a recombinação não-radiativa e a transferência para as ilhas de menor energia, é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{effc}} = \frac{1}{\tau_{tc}}(r_{b/dba} + r_{a/dba}) + \frac{1}{\tau_{nrc}} \quad (27)$$

Substituindo então os dados obtidos para $\tau_c(T)$ (Fig. 4.15) e para $I_{PLc}(T)$ (Fig.4.8) nas Eqs. (25) e (26), podemos obter os tempos de recombinação

radiativa e os tempos de decaimento não-radiativo efetivo para a ilha **c**. Estes tempos dependerão da eficiência radiativa a 4K e do parâmetro F .

As Figs. 4.16 e 4.17 mostram, respectivamente, as curvas obtidas para $\tau_{rc}(T)$ e $\tau_{effc}(T)$, no caso limite em que a transferência de excitons da ilha **d** para a ilha **c** não ocorre ($F = 0\%$).

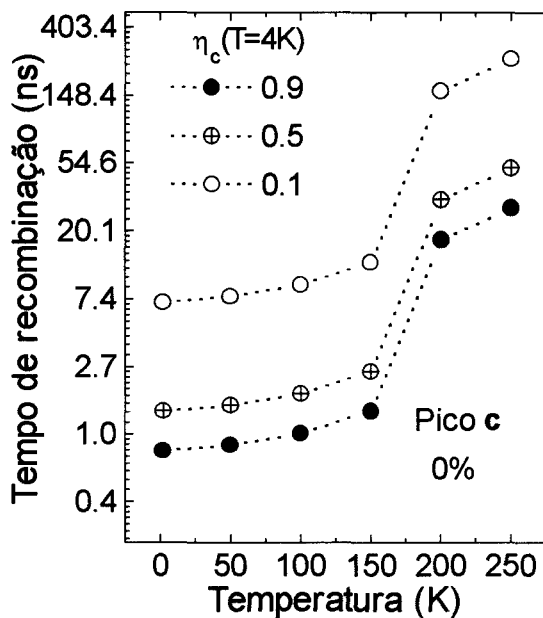


Fig. 4.16: Tempo de recombinação radiativa, τ_{rc} , em função da temperatura para $F=0\%$.

O comportamento das curvas obtidas para o tempo de recombinação radiativa é muito similar àquele obtido para a banda **d**. Entretanto, o intervalo de temperatura para o qual τ_{rc} é basicamente independente da temperatura se estende até temperaturas relativamente maiores (~ 150 K).

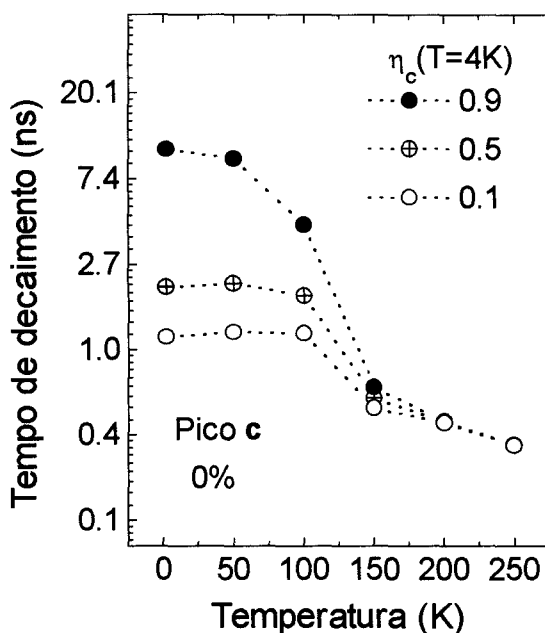


Fig. 4.17: Tempo de decaimento não-radiativo efetivo (τ_{effc}) em função da temperatura para $F=0\%$.

Para analisar os resultados obtidos para $\tau_{\text{effc}}(T)$, utilizamos um procedimento análogo àquele adotado para a banda **d**, isto é, fizemos um ajuste dos resultados obtidos para $\tau_{\text{effc}}(T)$ pela Eq. (22). Obtivemos, neste caso, uma energia de ativação da ordem de 50 meV, como mostra a Tabela 4.2. Este valor também é aproximadamente independente da eficiência radiativa a 4 K, entretanto é muito maior que aquele obtido para a banda **d** (≈ 17 meV).

Tabela 4.2: Parâmetros ajustados considerando 0% de transferência da ilha **d** para a **c** para diferentes valores da eficiência radiativa a 4 K.

$\eta_c(T = 4 \text{ K})$	$R_1(\text{ns}^{-1})$	$R_2(\text{ns}^{-1})$	$E_a(\text{meV})$
0.1	0.8	28	47
0.5	0.5	67	56
0.9	0.1	77	55

Finalmente, considerando o segundo caso limite de $F=30\%$, nossa análise leva aos seguintes resultados. Os tempos de recombinação radiativa são muito semelhantes ao caso de $F = 0\%$, apenas ligeiramente maiores. Os valores obtidos para a energia de ativação a partir da análise de $\tau_{\text{effc}}(T)$ são sensíveis ao valor do parâmetro F . Como vemos na Tabela 4.3, a energia de ativação obtida para $F = 30\%$, aproximadamente 23 meV, torna-se mais próxima do valor obtido para a ilha **d** (Tabela 4.1).

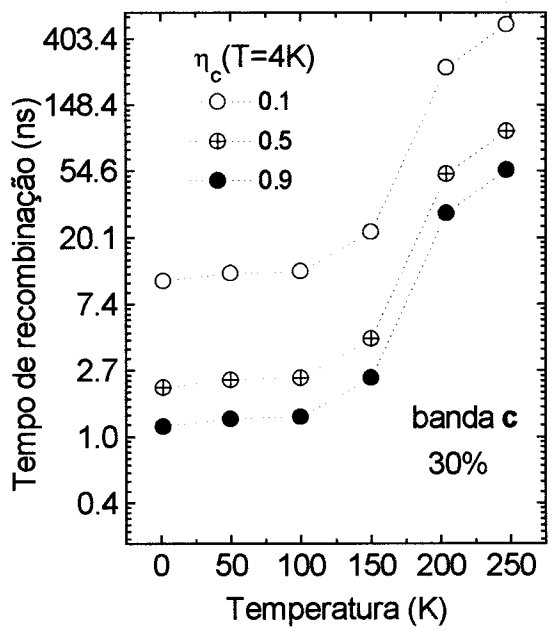


Fig. 4.18: Tempo de recombinação radiativa, τ_{rc} , em função da temperatura considerando $F=30\%$.

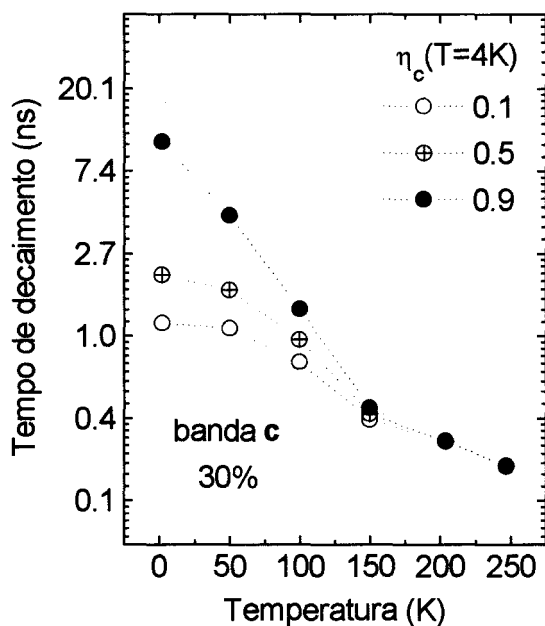


Fig. 4.19: Tempo de decaimento não-radiativo efetivo, τ_{eff} , em função da temperatura considerando $F=30\%$.

Tabela 4.3: Parâmetros ajustados considerando $F=30\%$ para diferentes valores da eficiência radiativa a 4 K.

$\eta_c(T = 4 \text{ K})$	$R_1(\text{ns}^{-1})$	$R_2(\text{ns}^{-1})$	$E_a(\text{meV})$
0.1	0.9	16	29
0.5	0.5	11	24
0.9	0.1	5.5	18

Uma análise quantitativa das demais bandas de PL torna-se inviável devido ao grande número de parâmetros desconhecidos. Esta análise dependeria não só dos parâmetros relativos às novas bandas, mas também de todos os parâmetros relativos às bandas de maior energia, resultando num erro acumulado muito grande.

4.6 Discussão e conclusões

Nosso estudo sobre a dinâmica de excitons nas ilhas de InAs, a partir das propriedades ópticas, nos levaram às seguintes conclusões:

1) a baixas temperaturas, a dinâmica é dominada por excitons localizados.

2) apenas uma fração dos excitons delocalizados sofre efetivamente transferência para outras ilhas.

3) com o aumento da temperatura ocorre a delocalização de excitons. Este processo pode ser descrito por uma energia de ativação que foi estimada por nosso modelo como sendo da ordem de 20 meV.

Evidências de localização de excitons a baixas temperaturas são obtidas a partir dos resultados de PLE, onde observamos um *Stokes Shift* entre a absorção e a linha de emissão, como também dos dados de magneto-óptica versus temperatura, onde observamos um aumento dos desvios diamagnéticos com a temperatura. Além disso, o comportamento dos tempos de recombinação radiativa obtidos para as ilhas **d** e **c** também é consistente com a localização de excitons a baixas temperaturas.

Para concluir sobre a questão da transferência entre as ilhas, precisamos analisar todas as informações obtidas em conjunto. Temos as seguintes evidências experimentais de que a transferência de excitons entre ilhas é **não nula**: (i) o ligeiro aumento das intensidades de PL para as bandas de menor energia antes da queda com a temperatura (Fig.4.8); (ii) a conexão entre ilhas observadas por PLE. A análise dos decaimentos de PL para as ilhas mais finas (**c** e **d**) indicaram que a fração dos excitons delocalizados que são efetivamente transferidos para outras ilhas (**F**) está entre **0 e 30 %**. Observamos, no entanto, que o valor obtido para a energia de ativação de delocalização do exciton na

ilha **c** depende sensivelmente do parâmetro F : variando de **50 meV** para $F = 0\%$ até **23 meV** para $F = 30\%$. Existem vários argumentos físicos que nos levam a crer que a energia de ativação de delocalização do exciton na ilha **c** deve estar mais próxima do valor limite de 23 meV; ou seja, que a fração de excitons transferidos deve estar mais próxima do valor limite de 30 %.

Os argumentos físicos mencionados acima são os seguintes. As bandas de PL para todas as ilhas apresentam larguras semelhantes, da ordem de 30 meV. Isto sugere que o mecanismo de delocalização, e portanto a energia de ativação do processo, não deva ser muito diferente de uma ilha para outra. Lembrando que o valor da energia de ativação obtido através da análise da banda **d** foi de 17 meV; e que o *Stokes Shift* obtido para a banda **e** foi de 22 meV, concluímos que o valor limite de 23 meV para a banda **c** é mais razoável fisicamente. Finalmente, o próprio valor da energia de ativação de 50 meV parece muito alto comparado com a largura das bandas de PL.

Referências

- [1] M.J.S.P.Brasil, R.E.Nahory, M.C.Tamargo and S.A.Schwarz, Appl. Phys. Lett. **63**, 2688 (1993).
- [2] B. Deveaud, T. C. Damen, J. Shah, C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **51**, 828 (1987).
- [3] M. Kohl, D. Heitmann, S. Tarucha, K. Leo, K. Ploog, Phys. Rev. B **39**, 7736 (1989).
- [4] K. Fujiwara, H. Katahama, K. Kanamoto, R. Cingolani, K. Ploog, Phys. Rev. B **43**, 13978 (1991).
- [5] R. Klann, H. T. Grahn, K. Fujiwara, Phys. Rev. B **51**, 10232 (1995).
- [6] G. Bacher, C. Hartmann, H. Schweizer, T. Held, G. Mahler, H. Nickel, Phys. Rev. B **47**, 9545 (1993).
- [7] M. V. Marquezini, M. J. S. P. Brasil, J. A. Brum, P. Poole, S. Charbonneau, M. C. Tamargo, *Surface Science: Proceedings of EP2DS Conference* (1995).
- [8] X. Liu, S. Nilsson, L. Samuelson, W. Seifert, P. L. Souza, Phys. Rev. B **47**, 2203 (1993).
- [9] B. Deveaud, F. Clérot, N. Roy, K. Satzke, B. Sermage, D. S. Katzer, Phys. Rev. Lett. **67**, 2355 (1991).
- [10] P. Zhou, H. X. Jiang, R. Bannwart, S. A. Solin, G. Bai, Phys. Rev. B **40**, 11862 (1989).
- [11] J. Martinez-Pastor, A. Vinattieri, L. Carraresi, M. Colocci, Ph. Roussignol, G. Weimann, Phys. Rev. B **47**, 10456 (1993).
- [12] G. Bastard, C. Delalande, M. H. Meynadier, P. M. Frijlink, M. Voos, Phys. Rev. B **29**, 7042 (1984).
- [13] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, A. Bosacchi, S. Franchi, Phys. Rev. B **44**, 3115 (1991).

- [14] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott, Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
- [15] D. S. Citrin, Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).
- [16] M. Gurioli, J. Martinez-Pastor, M. Colocci, C. Deparis, B. Chastaingt, J. Massies, Phys. Rev. B **46**, 6922 (1992).
- [17] J. Shah, IEEE J. of Q. E. **24**, 276 (1988).
- [18] O. Madelung, *Physics of Group V Elements and III-V Compounds* (Spring Verlag, Berlin, 1982).
- [19] M. Colocci, M. Gurioli, A. Vinatieri, F. Fermi, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, Europhys. Lett. **12**, 417 (1990)
- [20] L. C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani, Solid State Commun. **77**, 641 (1991).
- [21] D. Gershoni, M. Katz, W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, R. A. Logan, K. West, Phys. Rev. B **50**, 8930 (1994).

Capítulo 5

Localização de excitons no poço quântico com espessura modulada

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos evidências de confinamento lateral em um poço quântico de InGaAsP modulado, cuja estrutura foi descrita em detalhes no capítulo 3 [1]. O poço quântico de InGaAsP com espessura modulada apresenta dois tipos de regiões que se repetem periodicamente: uma com ~ 25 Å de espessura e extensão lateral de ~ 1500 Å e outra com espessura de ~ 40 Å e extensão lateral de ~ 150 Å.

A região mais espessa do poço é cercada em ambos os lados por regiões mais finas. Lembramos que a energia do estado fundamental de um poço ideal de 40 Å de espessura é substancialmente menor do que a de um poço ideal de 25 Å. No caso das nossas amostras, os dois tipos de poços têm extensões laterais limitadas e estão espacialmente conectados. Para a geometria da nossa estrutura é esperado que haja confinamento lateral para o estado fundamental [2,3]. Na Fig. 5.1, mostramos a função de onda calculada para o estado eletrônico fundamental da estrutura¹. Na Fig. 5.2 temos a mesma função de onda mostrada na forma de curvas de nível. O máximo da função de onda corresponde ao centro da região de 40 Å de espessura, diminuindo rapidamente à medida que se aproxima da fronteira com a região de 25 Å. Fica bastante evidente nesta figura o forte confinamento lateral do estado eletrônico

¹ A estrutura real foi, neste cálculo, aproximada pela estrutura inserida na Fig. 5.2. Esta aproximação foi baseada nos resultados de TEM mostrados na Fig. 3.4.

fundamental. Naturalmente, o confinamento na direção de epitaxia é mais forte do que o confinamento lateral. As energias das transições correspondentes ao estado fundamental e ao primeiro estado excitado, obtidas através deste cálculo, tem uma boa concordância com os valores experimentais. O valor experimental para a separação entre as duas bandas de emissão é ~ 34 meV e o valor calculado para a estrutura, usando diretamente os parâmetros geométricos obtidos por TEM, é de 31 meV.

Neste capítulo vamos discutir resultados obtidos usando a técnica de magneto-óptica para investigar o grau de localização espacial dos excitons [4-8]. Os resultados serão então comparados com cálculos do desvio diamagnético, para um poço quântico e um fio quântico ideais.

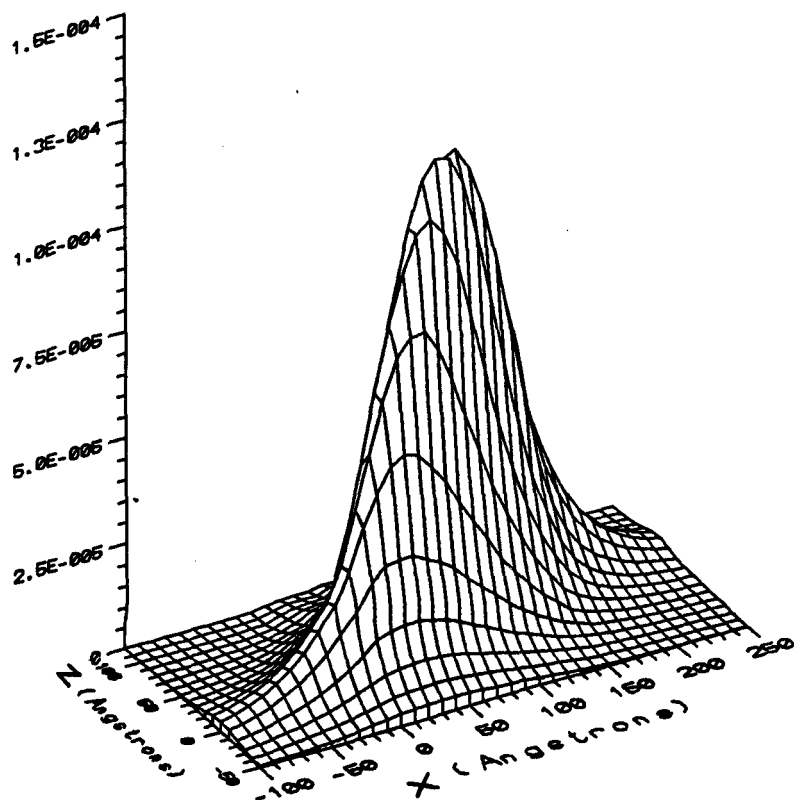


Fig. 5.1: Função de onda calculada para o estado eletrônico fundamental. O eixo z desta figura corresponde à direção de epitaxia.

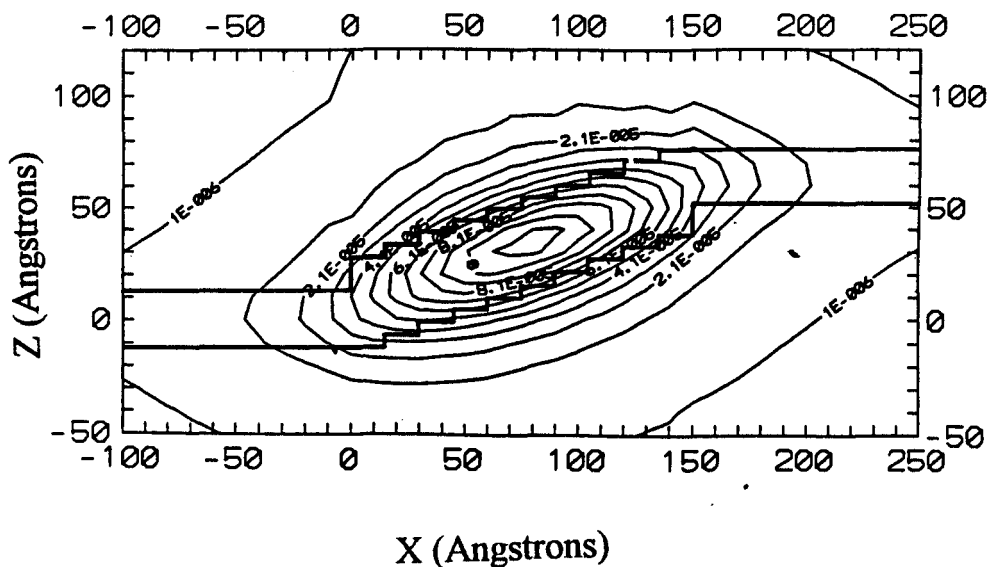


Fig. 5.2: Visão da função de onda para o estado fundamental em curvas de nível. O esquema inserido nesta figura corresponde à estrutura usada no cálculo.

5.2 Caracterização óptica: PL versus temperatura

Nas medidas de PL em função da temperatura a excitação foi feita com um laser de Ar^+ (5145 Å) e a temperatura da amostra foi controlada desde 2 até 300 K. Os resultados obtidos para a evolução com a temperatura dos espectros de PL são mostrados na Fig. 5.3. É evidente, nesta figura, que a intensidade relativa das duas bandas depende fortemente da temperatura. Inicialmente a intensidade da banda de maior energia diminui com a temperatura em relação à banda de menor energia, praticamente desaparecendo em torno de 50 K, e aumentando depois para temperaturas maiores.

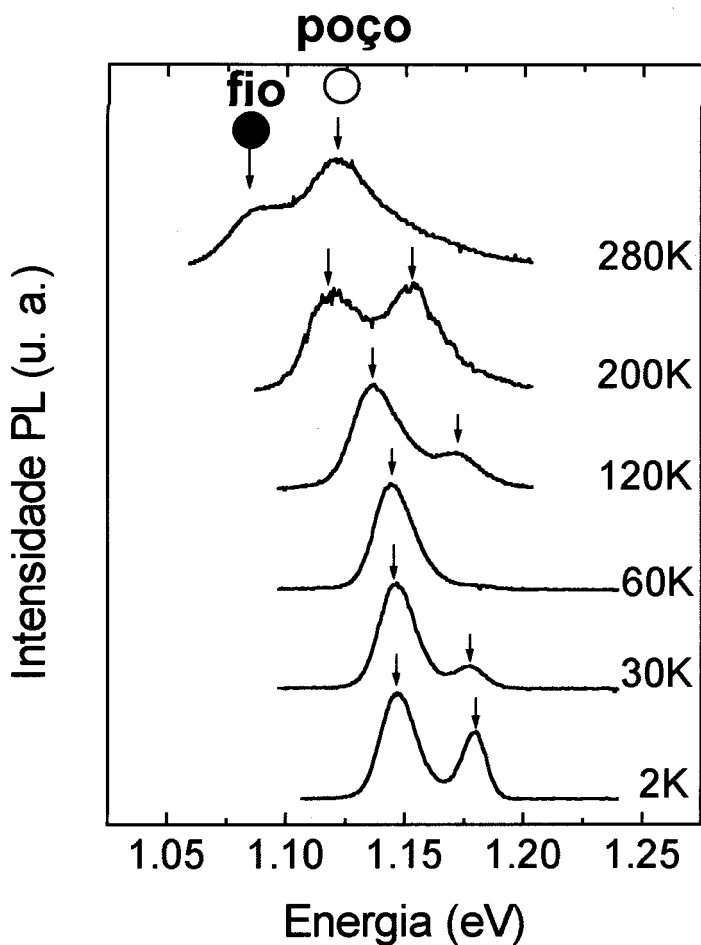


Fig. 5.3: Evolução com a temperatura do espectro de emissão de um poço quântico de InGaAsP com espessura modulada (amostra # A). A banda de menor energia (●) corresponde à emissão da região mais espessa do poço quântico (fio) e a banda de maior energia (○) corresponde à emissão da região mais fina (poço).

Na Fig. 5.4 mostramos a dependência com a temperatura das intensidades integradas para cada uma das bandas. A dependência com a temperatura pode ser dividida em quatro regiões características. A seguir os resultados apresentados são qualitativamente interpretados, usando os conceitos aprendidos no capítulo 4.

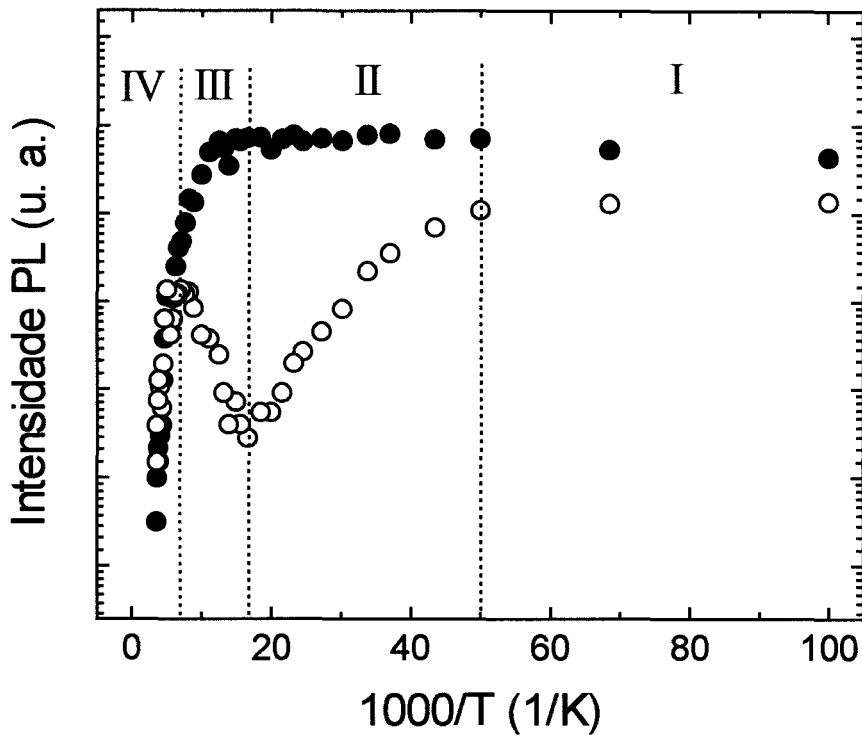


Fig. 5.4: Intensidade de fotoluminescência integrada para cada uma das bandas de emissão em função do inverso da temperatura.

- No intervalo de temperatura I, as intensidades de PL são aproximadamente constantes. Nesta região a dinâmica deve ser dominada por excitons localizados e todas as taxas de recombinação devem variar pouco com a temperatura, resultando em uma intensidade de PL aproximadamente constante. Lembramos que neste caso, tanto rugosidades das interfaces como variações locais da composição da liga de InGaAsP podem gerar flutuações locais da barreira de potencial que resultem em uma localização dos excitons.
- No intervalo de temperatura II, a intensidade da banda de maior energia decresce fortemente, enquanto a banda de menor energia apresenta um pequeno aumento na intensidade integrada. Neste intervalo de temperatura a

delocalização de excitons começa a ser termicamente ativada. Uma vez que os excitons tornam-se móveis, a probabilidade dos excitons serem transferidos das regiões mais finas para as regiões mais espessas da estrutura deve aumentar. O processo inverso é energeticamente menos favorável. Naturalmente, nenhuma conclusão quantitativa pode ser obtida nesta análise porque espera-se que as taxas de recombinação também se alterem neste intervalo de temperatura e possivelmente, de uma maneira diferente para as duas transições.

- No intervalo de temperatura III, a variação das intensidades de PL é caracterizada por um aumento da intensidade da banda de maior energia e uma diminuição da intensidade da banda de menor energia. Para estas temperaturas, a energia térmica dos excitons deve ser suficientemente grande para que o processo de transferência de excitons do QWW para o QW comece a se tornar significativo. Este processo envolveria uma energia de ativação (termalização de Boltzmann) que deve corresponder à diferença em energia entre estes dois estados (~ 34 meV, segundo os resultados obtidos para a separação entre as duas transições no espectro de PL). Esta transferência deve resultar num aumento relativo da emissão do QW. Entretanto, novamente é difícil estimar, apenas com base nestes resultados, os diversos efeitos de variação das outras taxas envolvidas na eficiência total de PL.
- Finalmente, no intervalo V de temperatura, as intensidades de PL para ambos os estados decrescem com o aumento da temperatura. Neste intervalo, vários processos não-radiativos devem se tornar bastante eficientes, entre eles o processo de emissão de excitons do poço quântico modulado para a barreira de InP. O resultado esperado, e observado, é uma forte diminuição na intensidade das duas bandas de emissão.

5.3 PL versus campo magnético

5.3.1 Resultados experimentais

Nas medidas de magnetoluminescência, a amostra foi imersa em Hélio super-fluído (2 K) no centro de um magneto supercondutor. Os espectros de PL foram obtidos utilizando-se um cabo coaxial de fibras ópticas para levar o laser até a amostra e também para coletar a luminescência a partir dela. A excitação foi feita por um laser de Ar^+ . A amostra foi montada em um suporte que possibilitou-nos variar a orientação das estruturas tipo fio em relação ao campo magnético.

Quando o campo magnético foi orientado na direção paralela à direção de crescimento, as duas bandas do espectro de PL sofreram um desvio para mais altas energias, conforme ilustra a Fig. 5.5.

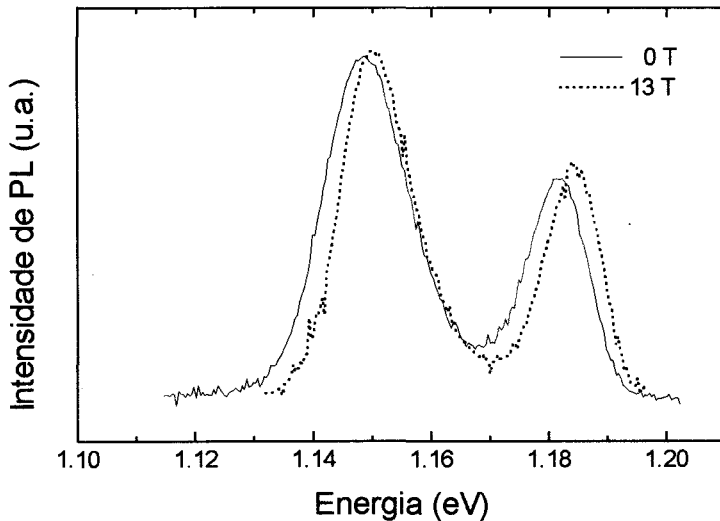


Fig. 5.5: Espectros de PL obtidos à temperatura de 2 K para o poço quântico de InGaAsP/InP. A linha sólida corresponde ao espectro obtido a campo magnético zero enquanto que a linha pontilhada corresponde a um campo de 13 Teslas.

As medidas de magnetoluminescência foram feitas com o campo magnético aplicado em várias direções com relação à direção de crescimento do poço quântico e variando-se a intensidade do campo até 13 Teslas. A Fig. 5.6 mostra os desvios em energia dos centros das bandas de PL, em relação ao espectro obtido a campo zero, para diferentes configurações do campo magnético. As diferentes orientações do campo magnético estão indicadas nos desenhos inseridos.

Quando o campo magnético foi aplicado em duas direções ortogonais no plano (100), na direção das estruturas alongadas tipo fio e na direção perpendicular a elas, os deslocamentos das energias para ambas as bandas foram basicamente desprezíveis (< 1 meV para 13 T). O caso em que o campo foi aplicado no plano (100) na direção perpendicular ao fio está mostrado na Fig. 5.6. Este é o resultado esperado para qualquer estrutura apresentando um forte confinamento ao longo da direção perpendicular ao campo magnético. Neste caso, o efeito do potencial de confinamento domina sobre o efeito da quantização de Landau.

Por outro lado, quando o campo magnético foi aplicado paralelo à direção de crescimento, as duas bandas de PL apresentaram um deslocamento em energia não desprezível. Este deslocamento, como vemos na Fig. 5.6, é diferente para as duas bandas de PL. A banda de PL associada com a transição de maior energia mostra um deslocamento maior do que o apresentado pela banda de PL associada com a transição de mais baixa energia.

Dois efeitos podem, em princípio, contribuir para este resultado: o efeito de confinamento da função de onda e um efeito puramente geométrico. O fator geométrico origina-se do ângulo de $\sim 20^\circ$ que o terraço inclinado (plano (411)) apresenta em relação ao terraço de maior extensão lateral (\sim plano (100)).

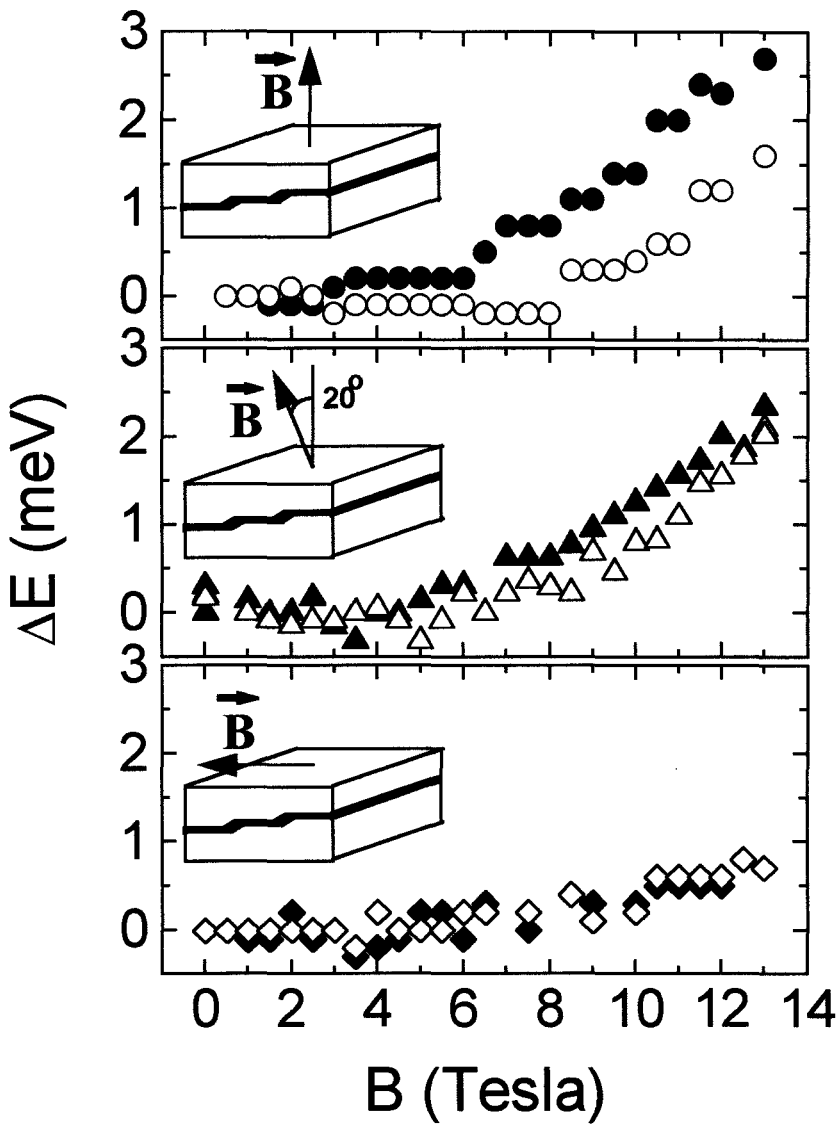


Fig. 5.6: Desvio em energia dos centros das duas bandas de PL em relação ao espectro obtido a campo zero. As figuras inseridas nos gráficos mostram a configuração do campo magnético correspondente. Os símbolos abertos (sólidos) referem-se à banda de menor (maior) energia.

Apresentamos também na Fig. 5.6, os desvios das bandas de PL observados quando o campo magnético foi girado de 20° em relação ao eixo de crescimento. Escolhemos intencionalmente esta configuração para que o campo

magnético ficasse aproximadamente perpendicular ao terraço mais inclinado da estrutura. Observamos que esta pequena correção do ângulo atua de forma a aumentar o deslocamento da banda correspondente à transição de menor energia e a diminuir o deslocamento da banda de maior energia, quando comparamos estes resultados àqueles obtidos com o campo magnético paralelo à direção de crescimento.

Uma interpretação simples para este efeito é que a rotação de 20° do campo magnético em relação à direção de crescimento (direção z) resulta na direção mais favorável para a formação das órbitas ciclotrônicas para o estado associado com a transição de menor energia (região mais inclinada). Por outro lado, após esta rotação, somente uma componente do campo magnético ($B_z = B \cos 20^\circ$) favorece a formação das órbitas ciclotrônicas no plano x, y (plano do terraço menos inclinado). Isto deve resultar em uma diminuição do deslocamento da banda de maior energia.

Analisando cuidadosamente os resultados apresentados na Fig. 5.6, podemos chegar a conclusões muito importantes sobre os estados eletrônicos em nossa estrutura. Estes resultados são, por si mesmos, uma evidência do caráter quase unidimensional do estado correspondente à transição de mais baixa energia. Esta evidência é sustentada pela argumentação de que o comportamento apresentado pelos desvios diamagnéticos, em função da orientação do campo magnético, **somente** pode ser explicado se a função de onda correspondente ao estado de menor energia estiver fortemente localizada na região inclinada do poço quântico modulado. Se a função de onda deste estado estivesse estendida sobre o terraço maior, esperaria-se que este estado apresentasse um comportamento, com a rotação de 20° , análogo àquele apresentado pela banda de maior energia. Com estas evidências passaremos a nos referir à região do poço quântico mais inclinada e mais espessa, como “fio quântico” (QWW) e à região mais fina como “poço quântico” (QW).

O efeito geométrico mencionado acima é basicamente cancelado quando comparamos os desvios em energia, obtidos para cada uma das bandas de PL,

quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao plano dos terraços correspondentes. Por esta razão, na Fig. 5.7 apresentamos os desvios para a banda de maior energia (QW) obtidos com o campo magnético aplicado na direção-z e os desvios para a banda de menor energia (QWW) com o campo girado de 20° em relação à direção-z. A diferença entre as duas curvas nesta figura é relativamente pequena quando comparada com os erros experimentais (ambos são ~ 1 meV). Observamos, no entanto, que os pontos experimentais correspondentes aos desvios da banda de menor energia permanecem sempre menores do que aqueles obtidos para a banda de maior energia.

A análise da Fig. 5.7 nos dá uma evidência adicional do confinamento lateral do estado fundamental. O comportamento esperado para QWs ideais com espessuras equivalentes às duas regiões do poço quântico modulado, seria um desvio diamagnético ligeiramente maior para um poço de 40 Å comparado com um poço de 25 Å [9,10]. No entanto, o resultado experimental apresentado acima é justamente o oposto. Isto prova a existência de um efeito adicional que resulta num comportamento diferente daquele esperado para poços quânticos ideais. Este efeito é atribuído ao confinamento lateral do estado fundamental (QWW), que dificulta a manifestação da quantização de Landau na direção para qual ocorre o confinamento lateral, resultando em um desvio diamagnético menor para este estado.

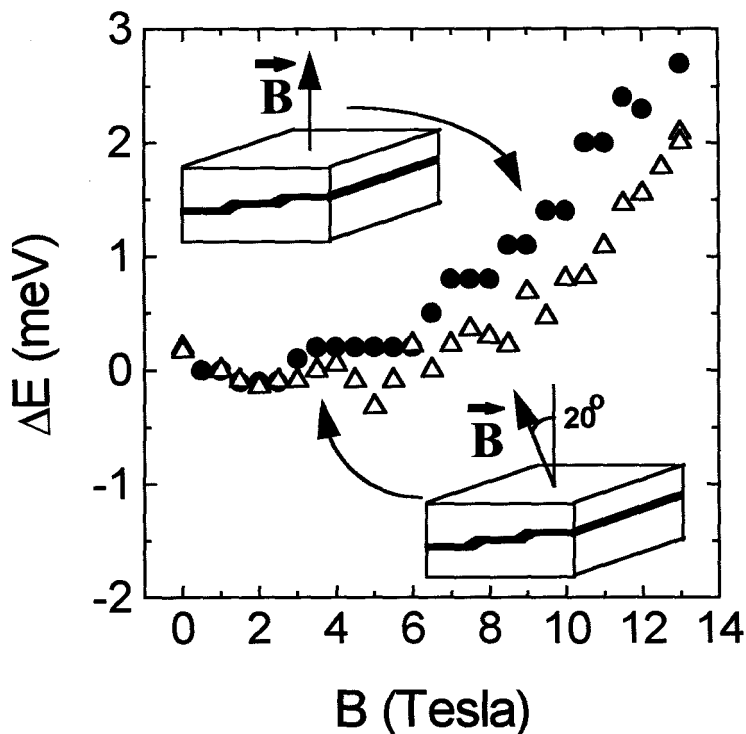


Fig. 5.7: Desvio em energia dos centros das bandas de PL em função do campo magnético. Os símbolos abertos correspondem ao desvio diamagnético para a transição de menor energia e os símbolos sólidos referem-se à transição de maior energia.

5.3.2 Comparação com a teoria

A Fig. 5.8 mostra os desvios em energia calculados para um QWW ideal com 40 Å de espessura e extensão lateral de 150 Å, e para um QW ideal com 25 Å de espessura, com campo magnético aplicado perpendicularmente à direção de maior confinamento. Esta situação corresponde aos resultados experimentais apresentados na Fig. 5.7. O cálculo considera o potencial eletrostático da estrutura ideal e a interação Coulombiana entre elétron e buraco na presença de um campo magnético, levando em conta todos estes efeitos na mesma ordem de aproximação.

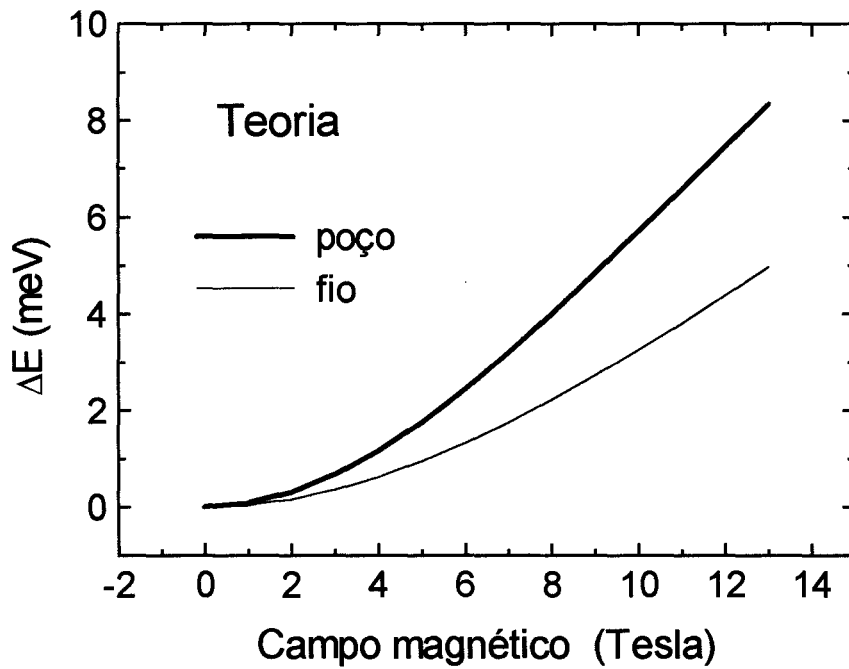


Fig. 5.8: Desvios diamagnéticos calculados para um poço quântico ideal com 25 Å de espessura e para um fio ideal com 40 Å de espessura e 150 Å de largura. No cálculo considerou-se estruturas de InGaAsP/InP com a mesma composição apresentada pela nossa estrutura.

Comparando os resultados experimentais com os correspondentes teóricos observamos que existe um bom acordo qualitativo para a dependência relativa dos desvios de energia dos estados do QW e do QWW. Ou seja, apesar do QWW considerado no cálculo ser mais espesso na direção de maior confinamento do que o QW, os resultados teóricos também resultam em um desvio menor para este estado, evidenciando o efeito de confinamento lateral adicional desta estrutura comparado com o QW. No entanto, os valores absolutos obtidos teoricamente são maiores que os desvios observados experimentalmente. Esta discrepância pode ser atribuída ao fato de que no

cálculo considerou-se interfaces perfeitas e desprezou-se qualquer efeito de localização dos excitons devido às flutuações das interfaces.

5.4 Discussão e conclusões

Neste capítulo, analisamos os desvios em energia dos dois estados do poço quântico de InGaAsP/InP com modulação em espessura, em função do campo magnético para diferentes orientações do campo. A dependência anisotrópica com o campo magnético dos desvios diamagnéticos das duas bandas de PL mostrou-se uma forte evidência de confinamento lateral. Concluimos que esta estrutura apresenta um estado fundamental tipo fio quântico e um primeiro estado excitado tipo poço quântico.

Os dados experimentais obtidos para os desvios diamagnéticos mostram uma concordância qualitativa com um cálculo teórico. Porém, quanto à magnitude dos desvios, os valores experimentais são da ordem de duas vezes menores do que os obtidos pelo cálculo. Interpretamos esta discrepância considerando que a baixas temperaturas, os excitons devem ser localizados por defeitos relacionados com as interfaces. A análise de PL versus temperatura é consistente com esta localização. Vale à pena destacar que, neste capítulo, quando nos referimos à localização de excitons, estamos analisando a sua contribuição para o desvio diamagnético e, portanto, a dimensão de referência é o raio da órbita ciclotrônica. Uma fração dos excitons vai estar localizada em escalas inferiores à órbita de Landau, e não vai contribuir para o desvio diamagnético. Uma outra fração vai estar localizada em uma escala comparável à órbita de Landau e terá um desvio menor do que o caso ideal. E o restante terá extensão espacial suficiente para contribuir com todo o desvio calculado. A diferença entre os valores dos desvios obtidos experimentalmente e aqueles obtidos teoricamente refletem portanto um efeito da média das contribuições correspondentes a estes três casos.

Referências

- [1] M.A.Cotta, R.A.Hamm, T.W.Staley, S.N.Chu, L.R.Harriot, M.B.Panish, H.Temkin, Phys. Rev. Lett. **70**, 4106 (1993).
- [2] M.V. Marquezini, M.J.S.P. Brasil, A. Bernussi, M.A. Cotta, J.A. Brum, F. Iikawa, R.A. Hamm, S.N.G. Shu, L.R. Harriot, H. Temkin, resumo estendido da *7th International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices*, Banff, Alberta, Canada, p. 549 (1994).
- [3] M.J.S.P.Brasil, A.A.Bernussi, M.A.Cotta, M.V.Marquezini, J.A.Brum, R.A.Hamm, S.N.G.Chu, L.R.Harriot, H.Temkin, Appl. Phys. Lett. (1994).
- [4] Y.Nagamune, Y.Arakawa, S.Tsukamoto, M.Nishioka, S.Sasaki, N.Miura, Phys. Rev. Lett. **69**, 2963 (1992).
- [5] T. Someya, H. Akiyama, H. Sakaki, Phys. Rev. Lett. **74**, 3664 (1995).
- [6] M. Kohl, D. Heitmann, P. Grambow, K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **63**, 2124 (1989).
- [7] A. S. Plaut, H. Lage, P. Grambow, D. Heitmann, K. von Klitzing, K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **67**, 1642 (1991).
- [8] R. Rinaldi, R. Cingolani, M. Lepore, M. Ferrara, I. M. Catalano, F. Rossi, L. Rota, E. Molinari, P. Lugli, U. Marti, D. Martin, F. Morier-Gemoud, P. Ruterana, F. K. Reinhart, Phys. Rev. Lett. **73**, 2899 (1994).
- [9] M.Sugawara, N.Okazaki, T.Fujii, S.Yamazaki, Phys. Rev. B **48**, 8848 (1993).
- [10] os desvios diamagnéticos calculados para um poço quântico ideal de InGaAsP/InP com 25 Å de espessura são mostrados na Fig. 5.8. Utilizando o mesmo cálculo para um poço ideal de 40 Å observamos um ligeiro aumento dos desvios.

Capítulo 6

Conclusões

O tema central deste trabalho foi o estudo das propriedades ópticas de heteroestruturas quânticas com características especiais relativas às rugosidades apresentadas pelas interfaces. Dois tipos de estruturas foram estudadas: estruturas apresentando “ilhas” e estruturas apresentando “fios”.

O primeiro tipo de estrutura foi obtido com poços quânticos de InAs/InP. Esta amostra apresenta uma rugosidade na interface aleatória e relativamente alta se comparada com a pequena espessura média do poço quântico (valor estimado por SIMS de 3.6 monocamadas). Mostramos que as rugosidades nas interfaces afetam fortemente as propriedades ópticas dos excitons. As múltiplas linhas de PL desta amostra foram atribuídas a “ilhas”, cada uma delas correspondendo a uma diferente espessura efetiva do poço quântico, determinada pelo nível médio de rugosidade local. Rugosidades com escalas de variação espacial menores do que as responsáveis pela separação em bandas são responsáveis por um outro efeito: o de localização do exciton dentro de uma ilha a temperaturas suficientemente baixas. O efeito de localização foi investigado através de experimentos de PL, PLE e magneto-óptica. Observamos um *Stokes Shift* (~ 22 meV) entre a linha de PL e a de PLE, que foi associado à energia de ligação média dos excitons ligados a defeitos em relação à energia do exciton livre. Observamos também um aumento dos desvios diamagnéticos das bandas de PL com a temperatura. Este efeito foi explicado com base na ativação de excitons livres pelo aumento da energia térmica.

Para estudarmos a dinâmica dos excitons, combinamos as técnicas de PL cw e PLRT em função da temperatura. Os dados experimentais foram analisados a partir de um sistema de equações de taxas. Neste modelo, as taxas representam o comportamento médio das excitações, que podem ser tanto

excitons localizados, excitons livres ou portadores livres. Obtivemos a dependência com a temperatura para a taxa de recombinação radiativa diretamente a partir dos resultados experimentais. Analisando o comportamento das taxas obtidas com a temperatura, concluímos que os excitons localizados dominam a dinâmica a baixas temperaturas. À medida que a temperatura aumenta, ocorre a delocalização de excitons com uma energia de ativação que foi estimada pelo nosso modelo como sendo da ordem de 20 meV. Este valor concorda com o valor medido do *Stokes Shift*. Concluímos também, através desta análise, que apenas uma fração dos excitons delocalizados são efetivamente transferidos das ilhas mais finas para as mais espessas e que o efeito de delocalização dos excitons também deve contribuir para um aumento da recombinação não-radiativa.

O segundo tipo de estrutura estudada foi obtida com poços simples de InGaAsP/InP. Os parâmetros de crescimento usados, neste caso, levaram a uma flutuação periódica na espessura do poço. Este padrão de modulação tem uma coerência ao longo da direção $[0\bar{1}1]$ relativamente longa (até $\sim 3\mu\text{m}$), de modo que podemos considerá-lo como fios ao longo desta direção. A geometria da estrutura foi caracterizada por técnicas de microscopia. O espectro de PL apresenta duas linhas de emissão. A linha de maior energia foi associada a um estado estendido, tipo QW, e a linha de menor energia foi associada a um estado localizado na região mais espessa, tipo QWW. Um cálculo do estado fundamental desta estrutura mostrou a localização da função de onda no QWW. As energias obtidas neste cálculo têm um bom acordo com as posições das bandas de PL. O confinamento lateral na região mais espessa foi investigado por medidas de magneto-óptica. Observamos desvios diamagnéticos diferentes para as duas bandas de PL, incluindo diferentes comportamentos em função da orientação do campo magnético aplicado. A análise da anisotropia dos desvios apresentados pelas diferentes bandas mostrou fortes evidências do confinamento lateral do estado fundamental desta estrutura. Um cálculo dos

desvios diamagnéticos para estruturas ideais representando nossa estrutura explicou qualitativamente os resultados obtidos. Quantitativamente, chegamos a um erro da ordem de um fator 2 entre os valores calculados e os medidos. Este erro foi atribuído a efeitos de localização dos excitons a baixas temperaturas.

Abstract

This work was centered in the study of optical properties of quantum heterostructures with special characteristics related to interface roughness. These structures present “islands”, obtained from InAs/InP quantum wells (QWs) and “quantum wires” (QWWs), obtained from InGaAsP/InP QWs. The techniques used here were photoluminescence (PL), excitation photoluminescence (PLE), magneto-optics (MO) and time-resolved photoluminescence (PLRT).

We have studied the InAs/InP samples combining information of PL, PLE, PLRT and MO. We have investigated the exciton dynamics in the InAs islands by analyzing it using a rate equations approach. We have shown evidences of i) exciton localization at low temperatures due to local fluctuations of the potential generated by interface roughness; ii) thermal activation of free excitons and iii) free exciton partial transferring to thicker islands.

We have studied the InGaAsP samples using the PL and MO techniques. These structures present a single quantum well with thickness modulation. Typical PL spectrum exhibits two emission lines. The higher energy band was attributed to an extended state, “QW-like”, and the lower energy one was attributed to a state localized in the thicker region, “QWW-like”. The lateral confinement in the thicker region was investigated by analyzing the anisotropy of the diamagnetic shifts presented by the different PL bands. These studies show strong evidences of lateral confinement of the ground state of the structure.